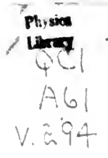
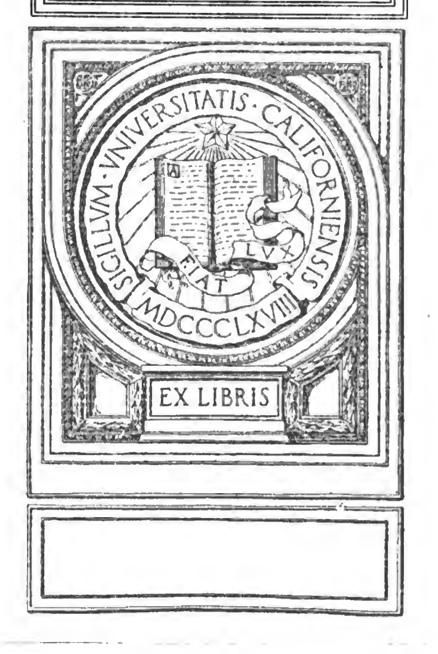
ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE


Digitized by Google



UNIVERSITY OF CALIFORNIA
AT LOS ANGELES



Digitized by Google

UNIVERSITY of CALIFORNIA
AT
LOS ANGELES
LIBRARY
Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND 58.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND 58.

DER GANZEN FOLGE 294. BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK.

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.



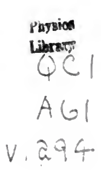
LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
(ARTHUR MEINER.)

142104

Digitized by Google

Digitized by Google



Inhalt.

Neue Folge. Band 58.

Fünftes Heft.

Geschlossen am 1. Mai 1896.

Digitized by Google

Sechstes Heft.

Geschlossen am 1. Juni 1896.

Siebentes Heft.

Digitized by Google

Geschlossen am 21. Juni 1896.

Achtes Heft.

Digitized by Google

Geschlossen am 15. Juli 1896.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Digitized by Google

1896. ANNALEN № 5.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 58.

1. *Anomale electrische Dispersion von Flüssigkeiten; von P. Drude.*

(Auszug des Herrn Verf. aus den Abhandl. der k. sächs. Gesellsch. der Wiss., Bd. XXIII der math.-phys. Klasse.)

(Hierzu Taf. I.)

Bei der Beschreibung einer Untersuchungsmethode für den electrischen Brechungsexponenten von Flüssigkeiten[1]) hatte ich das auffällige Resultat erwähnt, dass kurze electrische Wellen (von 70 cm Wellenlänge in Luft) in Alkohol und besonders in Glycerin in viel stärkerem Grade gedämpft werden, als in Wasser, oder in wässerigen Salzlösungen. Dies muss deshalb auffällig erscheinen, weil die Dämpfung electrischer Wellen in einer Substanz von deren electrischer Leitfähigkeit abhängen muss in der Weise, dass erstere mit der letzteren zunehmen muss. Nun ist aber die Leitfähigkeit von Glycerin oder Alkohol bei weitem geringer, als die von Wasser oder gar wässerigen Salzlösungen. Trotzdem kann man aber mit Hülfe der damals beschriebenen Methode sehr leicht constatiren, dass Glycerin jene kurzen electrischen Wellen zweifellos stärker dämpft, als eine etwa 0,8proc. Kupfersulfatlösung, deren Leitfähigkeit bei 18° C. bezogen auf Quecksilber als Einheit $4700 . 10^{-10}$ ist, während das von mir benutzte Glycerin, wenn es nach der Kohlrausch'schen Methode mit Hülfe eines Inductionsapparates untersucht wird, bei 18° die Leitfähigkeit $2,84 . 10^{-10}$ besitzt. Ich habe jetzt durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche ermittelt, dass eine etwa 5proc. Kupfersulfatlösung, deren Leitfähigkeit $17000 . 10^{-10}$ ist, electrische Wellen der in Luft gemessenen Wellenlänge von 74 cm ebenso stark dämpft, wie Glycerin, nämlich in dem Maasse, dass die Welle sich auf der Strecke von $^3/_2$ Wellen-

1) P. Drude, Ber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wiss., math.-phys. Kl. p. 329. 1895.; Wied. Ann. **55.** p. 633. 1895.

Digitized by Google

längen todt läuft. Die Leitfähigkeiten beider Flüssigkeiten verhalten sich wie 6000 zu 1.

Es kann also vorkommen, dass Substanzen, welche für langsame electrische Wechselfelder, wie sie z. B. Inductionsapparate erzeugen, im Verhältniss 6000 zu 1 verschieden isoliren, für sehr schnelle electrische Wechselfelder gleich schlecht isoliren.

Durch Ausdehnung der Untersuchung auf mehrere Flüssigkeiten habe ich constatirt, *dass derartige Auffälligkeiten bei denjenigen Substanzen hohen Moleculargewichtes anzutreffen sind, deren Dielectricitätsconstante stark vom Quadrat des optischen Brechungsexponenten abweicht,* welche also nach der Dispersionstheorie Eigenschwingungen besitzen, die langsamer als die des Lichtes sind. *Es zeigt sich allemal in diesen Fällen eine zum Theil sehr starke anomale Dispersion und Absorption*, d. h. der electrische Brechungsexponent nimmt mit zunehmender Schwingungszahl ab, die Absorption zu.

Das Moleculargewicht hat jedenfalls einen bedeutenden Einfluss auf die Erscheinung. In der Reihe der Alkohole wird die anomale Absorption und Dispersion für bestimmte Schwingungsgebiete in sehr hohem Grade intensiver, je höher das Moleculargewicht ist, d. h. je complicirter das Molecül gebaut ist. *Complicirtere Molecüle der Alkohole besitzen demnach langsamere Eigenschwingungen, als einfachere,* und diese mit der chemischen Constitution in so einleuchtendem Zusammenhange stehende Thatsache wird sich vermuthlich auch für andere homologe Reihen bestätigen, welche überhaupt sehr langsame Eigenschwingungen besitzen.

Auch will ich gleich im Voraus bemerken, dass ich für Wasser, in Uebereinstimmung mit anderen Beobachtern, keine Dispersion und Absorption habe nachweisen können. Nach den Resultaten, welche ich bei anderen Flüssigkeiten erhalten habe, muss ich vermuthen, dass das niedrige Moleculargewicht des Wassers, d. h. die Kleinheit des Molecüls, die Eigenschwingungen in Gebiete rückt, in deren Nähe man mit den bisherigen experimentellen Hülfsmitteln nicht gelangen konnte. So ist wohl durch die, ich möchte sagen zufällige Kleinheit des Wassermolecüls eine Erscheinung bei den so zahlreich angestellten Beobachtungen mit electrischen Wellen lange Zeit entgangen, die für andere Flüssigkeiten ganz evident zu Tage tritt.

Digitized by Google

Besonders merkwürdig muss es ja erscheinen, dass die Schwingungszahlen von verhältnissmässig noch trägen electrischen Wellen schon mit den langsamsten Eigenschwingungen von Flüssigkeiten selbst sehr hohen Moleculargewichtes vergleichbar oder gar benachbart werden. Aus diesem Grunde bin ich anfangs sehr skeptisch bei der Deutung dieser Erscheinungen verfahren, als ich zunächst beim Glycerin und Alkohol starke Absorption bemerkte und für Glycerin nur eine halb so grosse Dielectricitätsconstante erhielt, als sie Thwing[1]) für langsamere Schwingungen gewonnen hat. Ich liess zunächst[2]) die Ursache hierfür offen zwischen den beiden Möglichkeiten, dass jene Flüssigkeiten in der Nähe der von mir benutzten Schwingungen auswählende Absorption besässen, oder dass das Glycerin stark verunreinigt wäre.

Später[3]) habe ich, weil mir auswählende Absorption und anomale Dispersion für die benutzten electrischen Wellen zu unwahrscheinlich schien, vermuthet, dass ein mangelnder metallischer Contact eines Drahtbügels, welcher die Drähte *DD* überbrückt, längs denen sich die electrischen Wellen fortpflanzen, Ursache der Dämpfung der Wellen sein könnte. Bei dem zähflüssigen Glycerin drängt sich leicht diese Vorstellung auf. Indess kann ich nicht leugnen, dass schon damals das Verhalten des Alkohols mir sehr wenig dadurch erklärt schien, da in ihm der Bügelcontact doch sicherlich nicht schlechter ist, als im Wasser, welches auf die Wellen keine merkliche Dämpfung ausübt.

Da die Dämpfung in Glycerin ganz dieselbe ist[4]), wenn nicht ein beweglicher Bügel die Drähte *DD* überbrückt, sondern wenn dieselben ein einziges zusammenhängendes Drahtstück von zu variirender Länge bilden, so ist es ausgeschlossen, dass die hier angewandte Messungsmethode durch zufällige, störende Nebenumstände falsche Resultate liefert. — Im Gegentheil stimmen dieselben bei normal sich verhaltenden Flüssig-

1) Ch. B. Thwing, Zeitschr f. phys. Chem. **14.** p. 286. 1894.

2) P. Drude, Ber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wiss. l. c. p. 342, Anm. 3; p. 348, Anm. 1.

3) Beim Abdruck des Gesellschaftsber. in Wied. Ann. **55.** p. 646, Anm. 3; p. 652, Anm. 1. 1895.

4) Die Anordnung dieses Versuches ist in den Abhandl. der sächs. Gesellsch. l. c. p. 39 genauer beschrieben.

Digitized by Google

keiten mit grosser Genauigkeit mit den Resultaten, welche andere Forscher nach anderen Methoden erhalten haben, überein, und überhaupt erweist sich die Präcision der Methode als so gross, wie ich sie ursprünglich nicht für möglich gehalten hatte.[1]) Ich werde die Präcision bei den einzelnen Resultaten angeben.

Kurz nach Vollendung des Druckes dieser Arbeit in den Abhandl. der k. sächs. Gesellsch. der Wiss. ist eine Arbeit von A. D. Cole[2]) in Wied. Ann. erschienen, in welcher starke anomale Dispersion des Aethylalkohols für Wellen, welche noch wesentlich kürzer als die von mir angewandten sind, constatirt ist. Ich möchte betonen, dass die von mir erhaltenen Zahlen ohne Kenntniss der Arbeit von Cole gewonnen sind und dass daher die Uebereinstimmung des von uns Beiden nach ganz verschiedenen Methoden (Cole benutzte die Reflexionsintensität) für Aethylalkohol gefundenen[3]) Resultates für die Zuverlässigkeit desselben spricht.

---

1) Bei der ersten Mittheilung (Ber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wiss. l. c. p. 361, Wied. Ann. l. c. p. 655) habe ich angegeben, dass die Methode die Dielectricitätsconstante mit einer Genauigkeit von 2 Proc. zu bestimmen erlaube. Ich habe mich jetzt davon überzeugt, dass sie für Substanzen, die keine starke auswählende Absorption für die benutzten Wellen besitzen, wesentlich höher, oft bis auf $^1/_2$ Proc., getrieben werden kann, vgl. Abhandl. l. c.

2) A. D. Cole, Wied. Ann. 57. p. 290. 1896.

3) Ich muss Cole die Priorität hinsichtlich der Entdeckung der anomalen electrischen Dispersion beim Aethylalkohol zusprechen. — Vorher ist im Mai 1895 (Ber. der k. sächs. Gesellsch. d. Wiss. math.-phys. Klasse, 1895, Sitzung vom 6. Mai) von mir das Resultat ausgesprochen, dass für Glycerin das Quadrat des electrischen Brechungsexponenten für kurze Wellen fast halb so gross ist wie seine Dielectricitätsconstante, welche von Thwing für langsamere Schwingungen ermittelt wurde. Wenngleich ich damals die Interpretation dieses Resultates als anomale Dispersion nur sehr zweifelhaft ausgesprochen habe, so ist es doch als erste Entdeckung derselben bei Flüssigkeiten überhaupt anzusehen, da bei genauer Untersuchung jene Beobachtung thatsächlich allein als Dispersion interpretirt werden kann. Solche genauen Untersuchungen, die mich über den Zweifel etwaiger Interpretation erhoben, habe ich im Juli 1895 angestellt, aber noch nicht sofort publicirt, weil ich mehrere Flüssigkeiten nach ihrer Dispersion zunächst prüfen wollte. — Auch habe ich an der citirten Stelle für Aethylalkohol zuerst Beobachtungen mitgetheilt, welche bei richtiger Interpretation als anomale Absorption electrischer Wellen, d. h. als eine nicht der Leitfähigkeit entsprechende Absorption anzusehen sind.

Digitized by Google

Beschreibung des Apparates.

Hinsichtlich der Details verweise ich auf die frühere Mittheilung und den Originalaufsatz[1]) in den Abhandl. d. k. sächs. Gesellsch. Bd. XXIII. Ich will hier nur das Wesentliche wiederholen (vgl. die skizzirte Fig. 1).

Es sind zwei verschiedene Erreger der electrischen Wellen und dem entsprechend zwei verschiedene Schwingungsdauern zur Untersuchung angewandt worden. Die Schwingungsdauern verhalten sich etwa wie 1 : 3. Der kleinere Erreger besteht aus zwei halbkreisförmig gebogenen, 3 mm dicken, Drähten *EE*, welche zusammen einen Kreis von 5 cm Durchmesser bilden. An ihrem einen Ende tragen sie zwei Messingkugeln von 5 mm Durchmesser, zwischen denen ein Funkenspiel durch Zuleitung von einem Ruhmkorff'schen Inductionsapparate *J* zu Stande

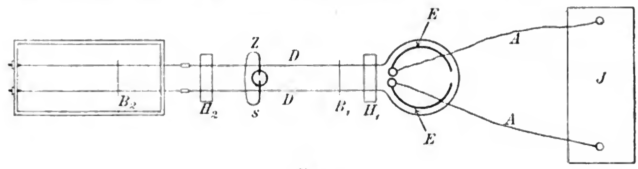


Fig. 1.

gebracht wird. Von diesen Zuleitungsdrähten *A A* liegt der eine metallisch an der einen Entladungskugel, während der andere eine kleine Funkenstrecke mit der anderen Entladungskugel bildet. Beide Funkenstrecken (letztere und die zwischen den Messingkugeln) sind mikrometrisch verstellbar.

Der Ruhmkorff'sche Apparat besitzt einen schnell schwingenden Deprez'schen Unterbrecher. — Der grössere Erreger besteht aus zwei längeren, halbkreisförmigen Kupferdrähten, welche zusammen einen Kreis von 15 cm Durchmesser bilden. Im Uebrigen ist der Apparat für diese längeren, wie für jene kürzeren Wellen ganz gleich construirt.

Der Erreger ist nahe (auf 1 mm Distanz) umgeben von einem 1 mm dicken, kreisförmig gebogenen Kupferdraht (Empfänger), der in die beiden Paralleldrähte *D D* ausläuft, deren

1) Derselbe ist einzeln bei S. Hirzel, Leipzig (Preis 2 Mark), zu beziehen.

Digitized by Google

Axen 1,8 cm Distanz besitzen. Die Parallelität und Unveränderlichkeit wird durch Einklemmen und Straffspannen durch Ebonithalter H_1, H_2 an zwei Stellen gesichert. In etwa 10 cm Distanz von den Messingkugeln des Erregers ist eine Brücke B_1, bestehend aus 1 mm dickem Kupferdraht, oder 1 mm breiten Kupferblechstreifen, über die Drähte DD gelegt.

Jenseit B_1 kann eine zweite Brücke B_2 über den Drähten DD verschoben werden. Bei bestimmten Lagen (Knoten der electrischen Kraft) von B_2 bilden sich intensive stehende electrische Wellen zwischen B_1 und B_2, deren Existenz an dem Aufleuchten einer zwischen die Drähte DD gebrachten Zehnder'schen Vacuumröhre Z erkannt wird. Die Glimmelectroden dieser Zehnder'schen Röhre sind durch einen 14,5 bez. 70 cm langen Kupferdraht s verbunden. Dadurch besitzt die Röhre eine Eigenschwingung, welche in Resonanz steht mit den Schwingungen, welche der kleinere, bez. grössere Erreger in dem Drahtsystem vor B_1 erzeugt.

Erreger und Empfänger sind in Petroleum (Kaiseröl) eingetaucht, die Drähte DD dagegen verlaufen zwischen beiden Ebonithaltern H_1, H_2 in Luft. 4 cm hinter H_2 tragen die Drähte DD sehr kleine Klemmschrauben, vermittelst deren man nach Belieben entweder eine 2 m lange Luftleitung, die aus straff und genau parallel gespannten 1 mm dicken Kupferdrähten besteht, anlegen kann, oder eine Drahtleitung, welche einen Trog aus glasirtem Thon durchsetzt, in welchen die zu untersuchenden Flüssigkeiten gegossen werden (in Fig. 1 ist letztere Anordnung gezeichnet).

Der Thontrog hat 31 cm Länge, 12 cm Höhe, 10 cm Breite im Lichten.[1]) Die Schmalseiten besitzen je zwei Löcher, welche den Eintritt einer 1 mm dicken Drahtleitung in den Trog ermöglichen. Diese ist durch Korkstopfen in den Löchern auf 1,8 cm Axenabstand festgeklemmt und reicht über die Vorderwand in derartiger Länge (etwa 4 cm) heraus, dass beim Ansetzen dieser Drahtleitung an die Klemmschrauben der Drähte DD an der Innenfläche der Vorderwand des Troges, d. h. beim Anfang der Flüssigkeit, bei geeigneter Lage des

1) Die Querdimensionen des Troges brauchen nur 3 cm bei 1 cm Drahtabstand zu betragen, ohne Fehler herbeizuführen. Man kann also auch mit dem zehnten Theil der Substanzmengen arbeiten.

Digitized by Google

Bügels B_1 genau der erste wahre Knoten des Wellenzuges hinter B_1 liegt.

Als Bügel B_2 ist stets ein gerader, 2 cm langer Kupferdraht gewählt. Er trägt in der Mitte an einem Seidenfaden oder feinem versilberten Kupferdraht eine 12 mm grosse Bleikugel, welche ihm durch seine Schwere guten Contact mit der Drahtleitung sichert. Für die Luftleitung ist der Bügel mit der Hand verschoben, da eine Einstellungsgenauigkeit von 1 mm bei 37 cm Knotenabstand (halber Wellenlänge) vollkommen genügt, für die Leitung des Troges ist eine besondere Einrichtung zur Bügeleinstellung construirt, da bei der kurzen Wellenlänge in einigen Flüssigkeiten (4 cm Knotenabstand im Wasser) der Bügel B_2 eine genaue Parallelführung besitzen

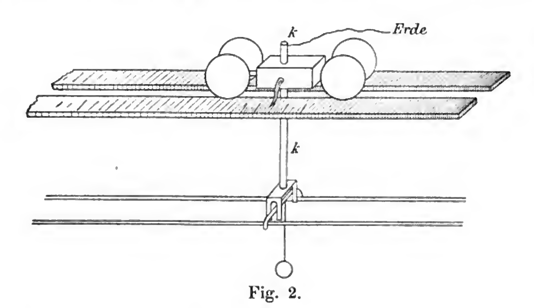


Fig. 2.

muss und seine Lagen auf $^1/_{10}$ mm abgelesen werden müssen. Der Bügel B_2 passt nämlich knapp in eine, an einem dicken Kupferdraht k (vgl. Fig. 2) befestigte Messinggabel, welche dem Bügel B_2 nur noch verticale Bewegungen gestattet. Der Kupferdraht k ist mit einem kleinen Wagen befestigt, der auf zwei Metallschienen rollen kann, welche auf der Oberseite des Thontroges befestigt sind. Die eine der Metallschienen ist in Millimeter getheilt.[1])

---

1) Der Apparat (Erreger mit mikrometrischer Einstellung beider Funkenstrecken, 1 m lange Luftleitung mit Wagenführung der Brücke, zwei Glaskästen, von denen der eine $^3/_4$ Liter, der kleinere 0,27 Liter beansprucht und deren Drahtleitung vergoldet ist, darauf passende Metallschienen mit Wagen, eventuell auch auf Resonanz abgestimmte Zehn

Digitized by Google

Untersuchungsmethode.

1. Methode der Leuchtwirkungen.

Die gegenseitigen Abstände der Knoten der electrischen Kraft in den Drähten DD können durch Ermittelung der Stellungen des Bügels B_2 erhalten werden, für welche die Vacuumröhre Z maximales Leuchten aufweist. Bequemer und genauer kann man die Punkte längs DD mit B_2 aufsuchen, an welchen das Leuchten von Z gerade eingesetzt, da dieses mit grosser Präcision geschieht. Indess fallen die Mittelwerthe zweier solcher benachbarten Einsatzlagen von B_2 nur dann mit den Knotenlagen (für maximales Leuchten) zusammen, wenn die Distanz der Einsetzlagen nicht sehr gross ist. Deshalb wurden zur Ermittelung der Knotenlagen diejenigen Stellungen des Bügels B_2 aufgesucht, für welche das Leuchten der Röhre Z von mässiger Stärke in grosse Intensität übergeht (Uebergangspunkte). Diese Stellungen liegen nur wenige Centimeter (etwa 2 cm bei 37 cm halber Wellenlänge in Luft) auseinander und ihr Mittel fällt genau zusammen mit den Knotenlagen von B_2. Sie lassen sich experimentell sehr bequem und scharf ermitteln. Die Wellenlänge in Luft kann schon bei Beobachtung von drei Knoten mit einer Genauigkeit von $^1/_4$ Proc. ermittelt werden.

Wenn die Wellen sehr kurz werden, wie es in manchen Flüssigkeiten (z. B. Wasser, 4 cm Knotenabstand) der Fall ist, so kann man auch die relative Lage der Bäuche der electrischen Kraft zu den Knoten erhalten als Mittel der zwei Lagen des Bügels B_2, für welche das Leuchten der Röhre von Z gerade einsetzt, da diese dann sehr nahe bei einander liegen, bez. (bei starker Dämpfung in den Flüssigkeiten) für welche das Leuchten von Z von geringer Intensität zu grösserer Stärke übergeht. Das Mittel dieser Lagen fällt dann zusammen mit denjenigen Bügelstellungen, für welche die Röhre Z, wenn sie überhaupt leuchtet, minimale Lichtentwickelung zeigt.

Die Beobachtung geschah nun in der Weise, dass zunächst an der Luftleitung die Knotenabstände vermittelst B_2 aufgesucht wurden. Sodann wurde die Luftleitung aus den

---

der'sche Röhre, ist beim Mechaniker Donner des Leipziger physikalischen Institus für etwa 90 Mk. (mit Zehnder'scher Röhre 18 Mk. mehr) zu beziehen.

Digitized by Google

Klemmschrauben der Drähte *D D* gelöst und, ohne etwas an der Stellung des Bügels B_1, des Erregers *E E*, oder der Zehnder'schen Röhre *Z* zu ändern, mit der den Thonkasten durchsetzenden Leitung ausgewechselt. In dem mit Flüssigkeit gefüllten Thonkasten wurden die Knoten bez. Bäuche durch Verschieben des Bügels B_2 symmetrisch hinsichtlich der Zeit durch Hin- und Rückgang ermittelt und beständig die Temperatur der Flüssigkeit gemessen. Schliesslich wurde wieder vorsichtig die Luftleitung an die Drähte *D D* geklemmt, und wiederum die halbe Wellenlänge in Luft $^1/_2\,\lambda$ bestimmt. Letzteres geschah, um sicher zu sein, dass während der Versuchsreihe $^1/_2\,\lambda$ constant geblieben wäre. Meistens war $^1/_2\,\lambda$ am Schluss etwa 0,1 Proc. kleiner als am Anfang, was jedenfalls durch die geringe Erwärmung des Petroleumbades des Erregers infolge der Funken und dementsprechende Verkleinerung seiner Dielectricitätsconstante verursacht wird.

Als Beispiel für die Präcision der Methode möge hier nur eine Messung mit destillirtem Wasser ausführlicher mitgetheilt werden. Für die Wellen in Luft bedeuten die Zahlen die Entfernungen der Knotenlagen des Bügels B_2 von der Hinterseite des Ebonithalters H_2 in Centimetern, für die Wellen im Wasser die Entfernungen der successiven Bäuche und Knoten vom Wasseranfang, welcher in einen wahren Knoten gelegt ist. Die erste Zahl entspricht einem Bauch. — Die Zahlen (Ber.) sind aus den Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet worden. Die hiernach berechnete Wellenlänge ist mit λ bez. λ' gezeichnet.

Wellen in Luft:

Anfang:

Beob.	9,0	46,9	84,5	121,1	158,2	
Ber.	9,4	46,7	83,9	121,2	158,4,	$^1/_2\,\lambda = 37,25$.

Schluss:

Beob.	9,1	46,6	84,2	120,7	157,9	
Ber.	9,3	46,5	83,7	120,9	158,0,	$^1/_2\,\lambda = 37,17$.

Wellen in Wasser. $\vartheta = 11,7$.

Beob.	1,72	3,80	5,82	7,86	9,94	12,00	14,01	16,07	18,14	20,19
Ber.	72	77	82	87	93	98	03	08	14	19

Beob.	22,25	24,25	26,35	28,40	30,52	32,46
Ber.	24	29	34	40	45	50

$\frac{1}{2}\lambda' = 4,104. \quad n = \frac{37,21}{4,104} = \mathbf{9,067}. \quad n^2 = \mathbf{82,21}. \quad \varepsilon_H = 82,80.$

Digitized by Google

n bedeutet das Verhältniss der Wellenlängen in Luft und Wasser, d. h. den electrischen Brechungsexponenten des Wassers. ε_H ist die von Heerwagen[1]) für die gleiche Temperatur ($\vartheta = 11,7$) in sehr langsamem Wechselfelde gefundene Dielectricitätsconstante des Wassers.

Die Absorption der electrischen Wellen in der Flüssigkeit kann man dadurch schätzen, dass mit wachsender Absorption die Leuchtintensität der Röhre Z in den Knotenlagen von B_2 um so mehr abnehmen muss, je weiter B_2 vom Flüssigkeitsanfang entfernt liegt, während die Leuchtintensität in den Bauchstellungen von B_2 dadurch allmählich zunehmen muss. Schliesslich, bei einer gewissen Entfernung, die um so weniger Viertelwellenlängen umfasst, je stärker das Absorptionsvermögen der Flüssigkeit ist, tritt es ein, dass Knoten- und Bauchstellung von B_2 nicht mehr am Leuchten von Z zu unterscheiden ist.[2])

Destillirtes Wasser und selbst Wasser der Leitfähigkeit $K = 360 \,.\, 10^{-10}$ (bezoggen auf Quecksilber als Einheit) besitzen keine merkbare Absorption für die electrischen Wellen. Es sind alle innerhalb des Thontroges fallenden Knoten und Bäuche gut erkennbar. — Wässerige Salzlösungen verhalten sich insofern normal, als ihre Dielectricitätsconstante durch den gelösten Körper nicht beeinflusst wird[3]), während die Absorption electrischer Wellen bestimmter Periode allein durch die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt wird.[4])

1) F. Heerwagen, Wied. Ann. **49.** p. 279. 1893.

2) Die beschriebene Erscheinung, d. h. das allmähliche Verlöschen der stehenden Wellen, tritt, allerdings in sehr geringem Grade, auch an einer sehr langen Luftleitung ein. Hier liegt der Grund für diese Erscheinung fast ausschliesslich in der zeitlichen Dämpfung der vom Erreger entsandten Wellen. Man kann einen oberen Grenzwerth dieser zeitlichen Dämpfungsconstante berechnen, wenn man die Knoten zählt, welche mit dem Bügel B_2 noch erkennbar sind. Es ergab sich, dass an einer 12 m langen Luftleitung von 1 mm dicken Kupferdraht in 1,8 cm gegenseitigen Abstand noch *einunddreissig* äquidistante Knotenstellungen von B_2 deutlich erkennbar waren. Daraus berechnet sich als oberer Grenzwerth für das zeitliche logarithmische Dekrement $\gamma < 0,06$.

3) Mit welcher Genauigkeit sich dieses behaupten lässt, werde ich an anderer Stelle mittheilen.

4) Dieses Resultat hat auch P. Zeemann (Commun. fr. the Labor. of Phys. at the Univ. of Leiden. Nr. 22) kurz vor Veröffentlichung meiner Arbeit publicirt.

Digitized by Google

Letzteres Resultat gilt, wie schon eingangs erwähnt wird, nicht für andere Flüssigkeiten, z. B. die Alkohole. Man erhält nun die Absorption der letzteren nach gewissen theoretischen Berechnungen[1]) aus der Beobachtung, für welche Leitfähigkeit einer wässerigen Salzlösung gerade so viele Knoten und Bäuche erkennbar sind, wie für die untersuchte Flüssigkeit.

Wegen der Schnelligkeit der Schwingungen hört erst bei grosser Leitfähigkeit einer wässerigen Salzlösung die Bildung stehender electrischer Wellen auf. So ist mit dem kleinen Erreger der erste Bauch in einer Kupfersulfatlösung der Leitfähigkeit $K = 38\,000 \, . \, 10^{-10}$ noch erkennbar.

2. Widerstandsmethode.

An Stelle der Leuchtintensität in der Vacuumröhre kann man[2]) gut die Messung des galvanischen Widerstandes ihres luminiscirenden Gasraumes benutzen zur Abschätzung der Intensität der electrischen Kraft an der Vacuumröhre, wenn der Bügel B_2 auf der Drahtleitung verschoben wird. Man erzielt dadurch den Vortheil, dass man so in gewisser Weise das Bild der Welle längs der ganzen Drahtleitung erhalten kann. Da der Widerstand der luminiscirenden Gasstrecke sehr hoch ist (Millionen Ohm), so verwendet man zu seiner Messung passend ein Electrometer, anstatt eines Galvanometers. Die Versuchsanordnung war ganz ähnlich, wie ich sie früher (l. c., vgl. dort das Detail) für Luftwellen angewandt und beschrieben habe. Es wurden zwei als Resonatoren gleich abgestimmte Zehnder'sche Röhren Z_1 und Z_2 angewandt, von denen Z_1 in der im Vorigen benutzten Lage hinter B_1 lag, während Z_2 dicht vor B_1 lag und als Reagens auf die magnetische Kraft angewandt wurde. Z_2 diente als Standardröhre für die Erregerschwingungen, der Widerstand von Z_1 wurde durch ein Thomson'sches Quadrantelectrometer mit dem Widerstand von Z_2 bei verschiedenen Bügellagen B_2 verglichen. Die Nadel des Electrometers wurde, falls Z_1 gut leuchtet, während Z_2 (durch Entfernung von der Drahtleitung DD) dunkel bleibt, zum Potential von 167 Kupfer-Zink-Elementen, die in Leitungswasser

1) Diese sollen in einem späteren theoretischen Theil gegeben werden.

2) P. Drude, Wied. Ann. **53.** p. 761. 1894.

Digitized by Google

tauchten, geladen. Wenn dagegen Z_1 dunkel ist und Z_2 leuchtet (was es in seiner bei den Versuchen benutzten Lage vor B_1 immer thut), so war das Nadelpotential durch Leitung über Z_2 gleich Null. Die Quadranten des Electrometers waren zur Potentialdifferenz von drei Kupfer-Zink-Elementen geladen.

Die Resultate für Wasser, Lösungen von $CuSO_4$ und NaCl und Glycerin sind in den Curven[1]) der Tafel I graphisch dargestellt. Die Abscissen sind die Entfernung d der Brücke B_2 vom Flüssigkeitsanfang in natürlicher Grösse, die Curven stellen daher die in der Flüssigkeit fortgepflanzten electrischen Wellen hinsichtlich der Lage ihrer Knoten und Bäuche in natürlicher Grösse quantitativ, hinsichtlich ihrer Absorption qualitativ dar. Die Ordinaten sind den Electrometerausschlägen proportional, von den in der Tafel stark gezeichneten geraden Linien als Nulllinien aus gerechnet. Die Maxima der Ordinaten entsprechen den Knotenstellungen von B_2. Aus den Curven kann man anschaulich entnehmen, dass beim Wasser und den wässerigen Salzlösungen die Lage der Knoten und Bäuche unabhängig von der Leitfähigkeit ist, und dass die halbe Wellenlänge $\frac{1}{2}\lambda'$ etwa $16,5:4 = 4,12$ ist.

Diese Beobachtungen sollen aber weniger dazu dienen, das Verhältniss $\lambda:\lambda'$ genau zu ermitteln, da dieses schärfer mittelst der Methode der Leuchtwirkungen möglich ist, als vielmehr anschaulich das Wachsen der Absorption mit steigender Leitfähigkeit zu erweisen. Dieses Wachsen der Absorption richtet sich, wie die Curven zeigen, nur nach der Leitfähigkeit K[2]), nicht nach der Natur des gelösten Salzes.

Ganz eclatant zeigt sich aus den Curven das abnorme Verhalten des Glycerins, da dies an Dämpfung der $CuSO_4$-Lösung mit $K = 20\,000$ etwa gleichkommt. Die Viertelwellenlänge im Glycerin ist etwa $\frac{1}{4}\lambda' = 3,5$.

Diese Widerstandsmethode ist auf andere Flüssigkeiten nicht angewandt worden, da sie sehr zeitraubend ist und die Methode der Leuchtwirkungen nicht nur schneller, sondern auch sicherer arbeitet.

---

1) Hinsichtlich der numerischen Werthe, nach denen die Curven construirt sind, vgl. den Originalaufsatz.

2) Die numerischen Werthe für K sind in der Tafel angegeben.

Digitized by Google

Fehlerquellen.

Solche können entstehen:

1. durch zu geringe seitliche Ausdehnung der Flüssigkeit,
2. falls der galvanische Widerstand der Drähte *DD* eine gewisse Höhe überschreitet,
3. durch falsche Lage des Flüssigkeitsanfangs,
4. eventuell hat auch die Lage des Flüssigkeitsendes etwas Einfluss auf das Resultat.

Hinsichtlich der Discussion und Vermeidung dieser Fehlerquellen verweise ich auf den Originialaufsatz.

Resultate.

Im Folgenden bezeichnet n den electrischen Brechungsexponenten, d. h. das Verhältniss der Wellenlängen in Luft und in der betreffenden Flüssigkeit. In Klammer ist die Genauigkeit beigefügt, mit der n nach den Beobachtungen als ermittelt anzusehen ist. ϑ bezeichnet die Versuchstemperatur. Die Beobachtungen sind ausführlicher im Originalaufsatz mitgetheilt.

1. *Destillirtes Wasser.*[1])

Kleiner Erreger: $\vartheta = 17^0$; $n = 8,95$ ($\pm\, ^1/_4$ Proc.)
$\vartheta = 11,7^0$; $n = 9,07$ ($\pm\, ^1/_4$ „)
Grosser „ $\vartheta = 11,6^0$; $n = 9,03$ ($\pm\, ^1/_2$ „)

Absorption ist nicht bemerkbar. — n^2 stimmt mit den zuverlässigsten Zahlen, welche andere Beobachter mit langsameren electrischen Wechselfeldern für die Dielectricitätsconstante des Wassers erhalten haben, innerhalb 1 Proc. Abweichung überein. Da die Schwingungszahl des kleinen Erregers (reciproke Dauer einer Doppelschwingung) 400 Millionen in der Secunde ist, *so ist also die Dielectricitätsconstante des Wassers bis zu Schwingungen der Schwingungszahl 400 Millionen in der Secunde innerhalb 1 Proc. constant.*

1) Mit Wasser sind sehr viele Versuche unter variirenden Nebenumständen angestellt. Das Resultat aller dieser Versuche, sowie der Temperaturcoefficient, soll später mitgetheilt werden. Hinsichtlich des letzteren will ich aber schon hier bemerken, dass ich ihn bis zur Temperatur 25° sehr nahe in Uebereinstimmung mit der Heerwagen'schen Zahl gefunden habe.

Digitized by Google

2. *Glycerin*, käuflich reines. Spec. Gew. 1,26 bei 15°.

Kleiner Erreger: $\vartheta = 15$; $n = 5{,}04$ (± 3 Proc.)
Grosser „ $\vartheta = 15$; $n = 6{,}24$ (± 3 „)

Absorption ist sehr bedeutend. Es war nur der erste Bauch und der erste Knoten erkennbar, letzterer beim kleinen Erreger schwieriger, als beim grossen. *Der Brechnungsexponent besitzt starke anomale Dispersion.*

3. *Methylalkohol*, von Kahlbaum als acetonfrei bezogen. Spec. Gew. 0,796 bei 15°.

Kleiner Erreger: $\vartheta = 16{,}5$; $n = 5{,}76$ (± 1/4 Proc.)

Absorption ist nicht bemerkbar.

4. *Aethylalkohol*, 99,5proc.

Kleiner Erreger: $\vartheta = 16{,}4$; $n = 4{,}80$ (± 1/4 Proc.)
Grosser „ $\vartheta = 18{,}4$; $n = 4{,}92$ (± 1 „)

Absorption deutlich bemerkbar, der zweite Knoten ist mit dem kleinen Erreger nicht mehr zu erkennen. *Der Brechungsexponent besitzt anomale Dispersion*, die allerdings nicht stark ist, aber unzweideutig aus den Beobachtungen folgt.

5. *Amylalkohol*, von Kahlbaum bezogen. Spec. Gew. 0,812 bei 16°.

Kleiner Erreger: $\vartheta = 18{,}5$; $n = 2{,}34$ (± 2 Proc.)
Grosser „ $\vartheta = 17{,}3$; $n = 3{,}03$ (± 1,5 „)

Die Absorption ist sehr stark, noch etwas stärker als bei Glycerin. — *Der Brechungsexponent besitzt starke anomale Dispersion.*

6. *Essigsäure*, Eisessig, von Kahlbaum bezogen.

Kleiner Erreger: $\vartheta = 19{,}5$; $n = 2{,}51$ (± 1/2 Proc.)
Grosser „ $\vartheta = 17{,}0$; $n = 2{,}66$ (± 1 „)

Die Absorption ist ziemlich stark, der zweite Knoten ist mit dem kleinen Erreger nicht einstellbar. *Der Brechungsexponent besitzt deutliche anomale Dispersion.*

7. *Anilin*, von Kahlbaum bezogen. Spec. Gew. 1,03 bei 15°.

Kleiner Erreger: $\vartheta = 14$; $n = 2{,}67$ (± 1/2 Proc.)

Die Absorption ist gering, aber deutlich bemerkbar anomal, d. h. grösser, als sie der Leitfähigkeit für constante Ströme entsprechen würde. Der zweite Knoten hat dieselbe Deutlichkeit wie der fünfte bis sechste Knoten im Wasser.

Digitized by Google

8. *Aethyläther*, von Kahlbaum als wasserfrei bezogen. Spec. Gew. 0,722 bei 12°.

Kleiner Erreger: $\vartheta = 17{,}8$; $n = 2{,}10$ ($\pm\, ^1/_2$ Proc.)
Absorption ist nicht mit Sicherheit constatirt.[1])

9. *Benzol*, von Kahlbaum als thiophenfrei bezogen.
Kleiner Erreger: $\vartheta = 19{,}4$; $n = 1{,}504$ ($\pm\, ^1/_2$ Proc.)
Absorption ist nicht bemerkbar.

Zusammenfassung.

Im Folgenden stelle ich die hier gewonnenen Resultate zusammen und vergleiche sie mit den Werthen der Dielectricitätsconstante, welche andere Beobachter mit langsameren Wechselzahlen erhalten haben. Ich benutze dazu die Beobachtungen von Heerwagen[2]), Franke[3]), Nernst[4]), Tereschin[5]), Thwing[6]), Cohn und Zeemann.[7]) Erstere vier Beobachter haben Wechselzahlen benutzt, die als sehr klein zu bezeichnen sind (N sehr klein), bei Thwing war die Wechselzahl, wie ich aus den Dimensionen seines Erregers berechnet habe, etwa $N = 25\,.\,10^6\,\mathrm{sec}^{-1}$ ($\lambda = 12$ m), bei Cohn und Zeemann lag N zwischen $27\,.\,10^6$ und $100\,.\,10^6$. Ihre Beobachtungen, die sich nur auf Wasser beziehen, sind zum Ersatz der (wahrscheinlich unrichtigen) Zahl von Thwing benutzt worden.

Die Zahlen der anderen Beobachter sind auf die Temperatur meiner Beobachtungen, die in der mit ϑ überschriebenen Columne angegeben ist, umgerechnet für folgende Flüssigkeiten unter Annahme folgender Temperaturcoefficienten:

1) Gewisse Anzeichen, die näher im Originalaufsatz angegeben sind, eine ganz geringe anomale Absorption wahrscheinlich machen.

2) F. Heerwagen, Wied. Ann. **49.** p. 272. 1893.

3) A. Franke, Wied. Ann. **50.** p. 163. 1893.

4) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie **14.** p. 622. 1894.

5) S. Tereschin, Wied. Ann. **36.** p. 792. 1889.

6) Ch. B. Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. **14.** p. 286. 1894.

7) E. Cohn u. P. Zeemann, Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam, September 1895.

Digitized by Google

Dispersionstabelle.

Substanz	Formel	M	n^2 opt.	N klein	N 25 . 10^6	$N = 150 . 10^6$		$N = 400 . 10^6$		ϑ
						n^2	Abs.	n^2	Abs.	
Wasser	H_2O	18	1,8	80,9[1)] 80,0[3)]	79,4	79,7	—	80,2	—	17
Glycerin	$C_3H_8O_3$	92	2,1		56,2	39,1	3400	25,4	17000	15
Methylalkohol	CH_4O	32	1,8	32,7[4)] (14)	34,0 (15)			33,2	—	16
Aethylalkohol	C_2H_6O	46	1,8	25,9[(3)] 25,5[(4)]	24,8	24,4	+	23,0	7500	17
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	1,9	16,05[3)] 15,4[4)]	14,3	10,8	+	5,51	18000	18
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	1,9	9,7[2)] (18)	10,3 (15)	7,07 (17)	+	6,29 (19)	8000	17 bis 19
Anilin	C_6H_7N	93	2,5	7,38[3)] 7,5[4)]				7,14	+	14
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	74	1,9	4,25[3)]				4,42	+ (?)	18
Benzol	C_6H_6	78	2,23	2,251[3)]				2,262	—	19

Digitized by Google

Wasser	$d\varepsilon = -0{,}45$	Proc.	pro	Grad
Aethylalkohol	$d\varepsilon = -0{,}4$	"	"	"
Amylalkohol	$d\varepsilon = -0{,}7$	"	"	"
Aether	$d\varepsilon = -0{,}3$	"	"	"
Benzol	$d\varepsilon = -0{,}09$	"	"	"
Anilin	$d\varepsilon = -0{,}5$	"	"	"

Den Temperaturcoefficienten für Wasser (den ich auch für kurze Wellen sehr gut bestätigt gefunden habe) entnehme ich der Arbeit von Heerwagen, die anderen Temperaturcoefficienten der Arbeit von Nernst. — Für Glycerin war eine Umrechnung nicht nöthig, da auch Thwing bei 15° beobachtet hat, für Essigsäure und Methylalkohol habe ich keine Reduction vorgenommen, da bisher keine Messungen über den Temperaturcoefficienten vorliegen. Die in Klammern dabei gesetzten Zahlen beziehen sich auf die Beobachtungstemperatur bei diesen Flüssigkeiten. Die Indices der in der Columne „N klein" angeführten Zahlen beziehen sich auf die Beobachter Heerwagen: 1, Franke: 2, Nernst: 3, Tereschin 4, die Thwing'schen Zahlen sind (mit Ausnahme der Zahl für Wasser, vgl. oben) in der Columne „$N = 25 \,.\, 10^6$" enthalten. — Die dritte Columne enthält das Moleculargewicht M, die vierte das Quadrat des optischen Brechungsexponenten für rothes Licht. In der Columne „$N = 150 \,.\, 10^6$" bez. „$N = 400 \,.\, 10^6$" sind meine Beobachtungen angeführt, und zwar das Quadrat des Verhältnisses der Wellenlängen in Luft und Flüssigkeit. In den Columnen „Abs." (Absorption) ist entweder die Leitfähigkeit K einer sich gleich verhaltenden Kupfersulfatlösung, multiplicirt mit 10^{10}, angegeben, oder, falls keine genaueren Bestimmungen vorliegen, durch ein — das Fehlen, durch + das Vorhandensein von Absorption gekennzeichnet.

Diese Zusammenstellung bestätigt die von mir gemachten Beobachtungen insofern, als für alle diejenigen Substanzen, für welche deutlich anomale Absorption und durch Vergleich des mit dem kleinen und dem grossen Erreger gefundenen Resultates deutlich anomale Dispersion nachgewiesen ist, das ist *Glycerin*, *Aethylalkohol*, *Amylalkohol*, *Essigsäure*, die Dielectricitätsconstante für kleinere Schwingungszahlen N zum Theil wesentlich grösser ist, als das Quadrat des Wellenlängenverhältnisses bei den von mir benutzten Schwingungen. Die

Digitized by Google

Substanzen sind in der Reihenfolge geordnet, wie sie der Differenz:

Dielectricitätsconstante ε gegen n^2 optisch

entspricht. Im allgemeinen nimmt in derselben Reihenfolge die Stärke der anomalen Dispersion ab, indess macht sich ein bedeutender Einfluss des Moleculargewichtes geltend, wie man an der fehlenden Dispersion im Wasser und Methylalkohol, an der starken beim Glycerin und Amylalkohol erkennt. Auch beim Aethylalkohol ist die für kleines N erhaltene Dielectricitätsconstante deutlich grösser, als n^2 für schnelle Schwingungen. Es ist zwar zu berücksichtigen, dass die Beobachtungen mit Präparaten angestellt sein können, die etwas verschieden sind von den von mir benutzten. So ist der von Nernst angewandte Aethylalkohol höher concentrirt (99,8 Proc.), als meiner (99,5 Proc.). Indess wächst die Dielectricitätsconstante durch Wassergehalt, die Differenz meines n^2 beim Aethylalkohol gegen den Nernst'schen Werth [1]) wird also noch vergrössert, wenn die Nernst'sche Zahl auf einen 99,5 proc.-Alkohol reducirt würde. Die jüngst erschienene Arbeit von Cole (vgl. oben p. 4) ergiebt $n^2 = 10$ für $N = 6 . 10^9$, sodass die anomale Dispersion des Aethylalkohol ausser Zweifel steht. — Die Verschiedenheit des n^2 und der Dielectricitätsconstante bei den übrigen anomalen Substanzen ist so gross, dass sie nicht entfernt durch Verunreinigungen erklärt werden kann.

Für Wasser, Methylalkohol, Benzol ist keine Dispersion nachgewiesen. Für letztere Substanz war sie auch nicht zu erwarten, weil n^2 optisch nahezu mit der Dielectricitätsconstante übereinstimmt.

Für Aether ist bei den kürzesten Wellen möglicherweise etwas Absorption vorhanden. Anomale Dispersion ergiebt sich aber aus der Zusammenstellung nicht; ob eine sehr geringe normale Dispersion vorhanden ist, kann man mit Sicherheit nach den bisherigen Resultaten wohl noch kaum sagen. —

1) Der Werth von Tereschin ist etwas kleiner, als der Werth von Nernst. Indess sind letztere Zahlen wegen der Compensation der Leitfähigkeit wohl als die zuverlässigeren anzusehen, wie auch schon der Umstand zeigt, dass Tereschin für Wasser einen unwahrscheinlich hohen Werth (82,6) erhalten hat.

Digitized by Google

Beim Anilin scheint eine geringe anomale Dispersion vorhanden zu sein, wofür besonders die Andeutung anomaler Absorption für kleine Wellen spricht; auch die Verschiedenheit des n^2 und ε scheint grösser zu sein, als sie eventuellen Verunreinigungen zugeschoben werden könnte.

Von hohem Interesse ist die Untersuchung mit noch schnelleren electrischen Schwingungen, als die hier angewandten, um die Dispersionscurve weiter fortzusetzen und auch die wichtige Frage zu erörtern, ob innerhalb der experimentell erreichbaren schnellsten electrischen Schwingungen die Absorption der anomal sich verhaltenden Substanzen mit zunehmender Schwingungszahl wiederum abnimmt. Da Dank der erfolgreichen Arbeiten von Righi und Lebedew die Schwingungszahl sehr hoch getrieben werden kann, und (wie ich früher zeigte) schon mit Drahtwellen eine sehr hohe Schwingungszahl zu erreichen ist, so scheinen mir derartige Untersuchungen Erfolg zu versprechen.[1])

Man erhält dann vollkommeneren Aufschluss über die Natur und Lage der Hauptabsorptionsgebiete der Substanzen, und durch die Ausführung dieser *electrischen Spectralanalyse* werden sich, da sie die *Grundschwingungen* der Körper, und zwar der (vielleicht gegenseitig beeinflussten) *Molecüle*, ergiebt, vermuthlich directere Beziehungen zur chemischen Constitution der Körper ergeben, als sie bisher mit Hülfe der optischen Spectralanalyse ermittelt sind, die vielleicht nur auf hohe *Oberschwingungen*, oder auf die Grundschwingungen der *Atome* Schlüsse ziehen lässt.

Schon die bisherigen Resultate locken zu einer Deutung von chemisch-theoretischem Standpunkte aus. Dass es nahe liegt, das Fehlen der Dispersion im Wasser mit der Einfachheit des Molecülbaues und dadurch bedingter hoher Schwingungs-

---

1) Cole (l. c.) hat für Aethylalkohol schon 15 mal schnellere Schwingungen benutzt, als ich sie hier angewandt habe. Nach seiner Methode ist das Absorptionsvermögen nur sehr indirect und nicht genau zu berechnen; durch Vergleich des Reflexionsvermögens für Schwingungen, die parallel, bez. senkrecht zur Einfallsebene stattfinden. — Durch Nachbildung der in der Optik üblichen Methoden erhält man genauere Bestimmungen der Absorption durch Reflexion.

Digitized by Google

zahl der Grundschwingung in Beziehung zu setzen, habe ich schon oben p. 2 angedeutet. Dass Benzol und Anilin trotz hohen Moleculargewichtes tiefer Grundschwingungen entbehren, kann mit der ringförmigen Constitution des Molecüls in Zusammenhang stehen. Denn ein Ring hat einerseits höhere Eigenschwingungen, als ein gestreckter Körper gleicher Länge, andererseits ist er auch weniger fähig, die Energie äusserer electrischer Wellen in Eigenschwingungen umzusetzen.

Indess entsteht dann die Frage, weshalb für andere Kohlenwasserstoffe und überhaupt sehr viele Körper die Dielectricitätsconstante, wie sie für kleinere Schwingungszahlen gefunden wird, nahezu mit dem Quadrat des optischen Brechungsexponenten zusammenfällt. Nach der Dispersionstheorie ist zwar für diese die Existenz langsamer Eigenschwingungen nicht unmöglich[1]), aber allerdings sehr unwahrscheinlich.

Die Beantwortung solcher Fragen kann mit Erfolg erst durch Anwendung der electrischen Spectralanalyse auf viele Substanzen gewonnen werden. *Dass diese schon mit verhältnissmässig langen Wellen und einfachen Hülfsmitteln überhaupt möglich ist, möchte ich als Hauptresultat des Mitgetheilten bezeichnen.* — Das speciellere Resultat lautet:

1. *Glycerin, Aethylalkohol, Amylalkohol, Essigsäure besitzen für schnelle electrische Schwingungen anomale Dispersion, d. h. Abnahme des electrischen Brechungsexponenten mit wachsender Schwingungszahl, und* (mit Einschluss von *Anilin*) *anomale Absorption, d. h. eine solche, welche viel grösser ist, als sie ihrer Leitfähigkeit für constante Ströme entsprechen würde.*

2. *Die Dielectricitätsconstante, welche diese Flüssigkeiten für langsame Wechselzahlen besitzen, ist grösser, als das Quadrat ihres electrischen Brechungsexponenten für sehr schnelle Wechselzahlen.*

3. *Für Wasser, Methylalkohol, Benzol gelten diese Anomalien innerhalb der benutzten Schwingungszahlen nicht, für Aether nur insofern, als er vielleicht etwas anomale Absorption besitzt.*

1) Die Dispersionstheorie zieht nur mit Nothwendigkeit den umgekehrten Schluss, dass, falls die Dielectricitätsconstante grösser als das Quadrat des optischen Brechungsexponenten (für rothes Licht) ist, langsamere Eigenschwingungen vorhanden sein müssen.

Digitized by Google

2. *Thermoelemente aus Amalgamen und Electrolyten; von Aug. Hagenbach.*

In einer früheren Arbeit[1]) hatte ich Mittheilung gemacht über Thermoelemente von Metallen und Electrolyten und zwar über die Abhängigkeit der Thermokraft von concentrirten und mässig concentrirten Lösungen. Die meisten Messungen geschahen mit Elementen mit nicht umkehrbaren Electroden. Theoretisch von Bedeutung sind nun diejenigen Thermoketten, in welchen in der Lösung das Electrodenmetall als Kation vorhanden ist, da sich nach Nernst[2]) die Differenzen der Thermokräfte zweier solcher Elemente mit verschieden concentrirten Lösungen berechnen lassen.

Für Electroden zweiter Gattung sind von Hrn. Nernst auch Messungen angestellt worden, wie z. B. mit einem Element Hg | HgCl | HCl | HgCl | Hg, und seine experimentellen Resultate bestätigen zweifellos seine Theorie.

Ich beabsichtigte nun, die Theorie auch für Electroden erster Gattung experimentell zu prüfen, da die wenigen Messungen, die ich in der früheren Arbeit darüber publicirt hatte, ziemlich unsicher sind, und mit nicht genügend verdünnten Lösungen angestellt wurden.

Bevor ich jedoch zu den Resultaten übergehe, muss ich über die Versuchsanordnung einiges mittheilen.

Der Apparat.

Das Thermoelement, welches in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, bestand aus zwei cylindrischen Gefässen *A* und *B* von einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von 8 cm; dieselben waren durch einen **M**-förmigen Heber *H* verbunden, dessen Durchmesser 1 cm betrug. Der Heber war an den beiden Enden durch eine Membran verschlossen und besass oben zwei Ansatzröhren, die mit je einem Hahn versehen

---

1) A. Hagenbach, Wied. Ann. **53**. p. 447. 1894.

2) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **4**. p. 171. 1889.

Digitized by Google

waren, und zum bequemeren Füllen des Hebers dienten. Jedes der Gefässe *A* und *B* befand sich in einem doppelten Wasserbade, von denen das Innere mit circulirendem Wasser von der Wasserleitung versehen werden konnte und zwar je nach Belieben dasjenige links oder rechts, oder auch beide zugleich. Das grössere Wasserbad enthielt ca. 2 l, das kleinere ca. 1 l.

Die Electroden in Form von flüssigem Amalgam befanden sich in *A* und *B* und die Zuleitung geschah durch ein mit demselben Amalgam gefüllten Glasröhrchen *R*, in welches unten ein Platindraht eingeschmolzen war, der die Verbindung

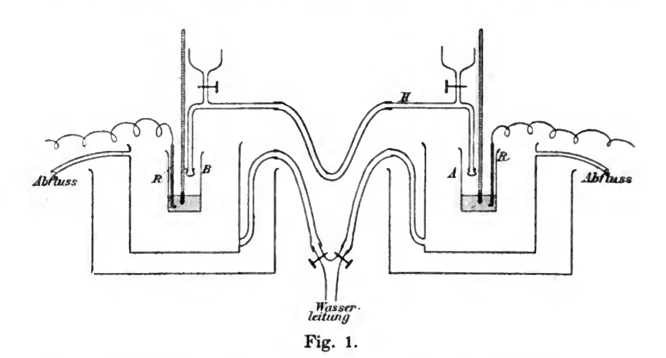


Fig. 1.

der Amalgamelectrode mit der Füllung des Röhrchens bewerkstelligte. Oben in das Glasröhrchen tauchte ein blanker Kupferdraht als Zuleitung. Ausserdem war auf jeder Seite ein in $^{1}/_{10}{}^{0}$ C. getheiltes Quecksilberthermometer, von Dr. Geissler in Bonn construirt; die Thermometerkugel tauchte bis zur Hälfte in die Amalgamelectrode ein. Das Erwärmen geschah durch einen Bunsenbrenner, der durch einen Hahn regulirt wurde.

Der Vorzug dieses Apparates gegen den früher von mir angewandten besteht hauptsächlich in der symmetrischen Anordnung, wodurch erreicht wird, dass man einerseits beide Contactstellen auf derselben constanten Temperatur halten, und andererseits ohne jede Veränderung dieselbe Versuchsreihe

Digitized by Google

zweimal ausführen kann, indem man zuerst links constante Temperatur hält und rechts erwärmt und dann umgekehrt. Die passende Form des Hebers verhütete Wärmeströmungen von der einen nach der anderen Seite.

Die Experimente.

Die *Salzlösungen* wurden dadurch hergestellt, dass zuerst eine normale oder zehntelnormale Lösung durch Abwägen des Salzes angefertigt wurde, während die folgenden durch Verdünnen derselben auf das gewünschte Volumen zubereitet wurden. Da sich früher bei einigen Lösungen gezeigt hatte, dass es nicht gleichgültig ist, ob man eine ausgekochte oder nicht ausgekochte Lösung verwendet, so habe ich sämmtliche Lösungen vor dem Gebrauch 1—2 Stunden im Sieden erhalten, und zwar am Rückflusskühler, um ein Eindampfen und damit eine Aenderung der Concentration zu vermeiden. Von den Ausgangslösungen wurde meistens noch das specifische Gewicht bestimmt als Controlle für die Richtigkeit der Concentration. Die Salze waren theils von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, theils von Dr. L. C. Marquart in Bonn als chemisch rein bezogen.

Die Versuche, die Thermokräfte bei verdünnten Lösungen mit festen Electroden zu untersuchen, waren negativ ausgefallen; dies veranlasste mich, statt der festen Metalle *flüssige Amalgamelectroden* zu benutzen, und zwar grösstentheils mit Erfolg. Der Vortheil der flüssigen Electroden von den festen besteht in folgenden Punkten:

Nach dem Zusammenstellen des Elementes wird dasselbe schon nach kurzer Zeit constant, während bei festen Electroden oft Stunden vergehen, bis man beginnen kann zu messen. Ferner sind die flüssigen Electroden gegen Erschütterungen sehr wenig empfindlich. Ich habe sogar während meiner Messungen gewöhnlich zwei Ablesungen gemacht, die eine, während das Element ruhig stand, und eine zweite unmittelbar nachdem ich umgerührt hatte. Auch jede Polarisation ist dadurch absolut zu eliminiren. Kleine Unterschiede brachte zwar das Umrühren schon hervor, jedoch betrugen dieselben selten über einige Zehntausendstel Volt, während bei festen Electroden das Umrühren leicht die hundertfache Störung erzeugt.

Digitized by Google

Vor Allem ist es auch viel leichter, zwei gleiche Electroden herzustellen. Wenn von demselben Amalgam genommen wurde, erreichte man ohne weiteres, dass die anfängliche electromotorische Kraft sehr nahe gleich Null war.

Leider aber lassen sich nur wenige Metalle als Amalgamelectroden anwenden. Für diese Untersuchung taugten vor allem nur Elemente, die unedler sind als Quecksilber. Ferner konnten von diesen nur diejenigen benutzt werden, welche in Wasser nicht oxydirt werden und in ihrer Zusammensetzung beständig bleiben; somit sind schon viele ausgeschlossen.[1]) Es kommen also nur noch Zn, Cd, Pb, Sn und Cu in Betracht. Mit Zink machte ich sehr ungünstige Erfahrungen, sodass ich die Messungen damit aufgeben musste, obschon Zink im Vergleich mit Cadmium sehr erwünscht gewesen wäre. Vielleicht ist der Grund der Inconstanz mit flüssigen Electroden aus Zinkamalgam in der geringen Wasserzersetzung zu suchen. Kupferamalgam erwies sich als unbeständig, indem sich ein festes Amalgam abschied und reines Quecksilber blieb. Bei Zinn scheiterten die Versuche an der Unlöslichkeit der Salze. Ich musste mich somit auf Cadmium und Blei beschränken. Die Concentration der Amalgame war ungefähr $^1/_3$ Proc. Die Constanz der Elemente hängt übrigens wesentlich vom Metallgehalt ab.

Es ist nun noch nicht bewiesen, dass sich diese Amalgame ebenso verhalten in thermoelectrischer Beziehung wie die Metalle selbst; immerhin ist es aber anzunehmen nach dem sonstigen analogen Verhalten derselben. Hr. Lindeck[2]) spricht sich dahin aus, dass, wenn man dem Quecksilber eine geringe Menge eines electropositiven Metalles zufügt, sich das flüssige Amalgam verhalte wie das amalgamirte Metall.

Jedenfalls aber können solche Electroden als umkehrbare angesehen werden und müssten denselben Gesetzen wie die Electroden aus reinem Metall unterworfen sein.

Die *Beobachtungsmethode* war im ganzen dieselbe, wie in meiner früheren Arbeit (l. c.) mitgetheilt ist, hingegen waren schon infolge des anders construirten Apparates einige Abänderungen nöthig.

---

1) Schumann, Wied. Ann. **53.** p. 101. 1891.
2) Lindeck, Wied. Ann. **35.** p. 311. 1888.

Digitized by Google

Zuerst werden beide Contactstellen durch circulirendes Leitungswasser auf die gleiche constante Temperatur gebracht und die Anfangspotentialdifferenz bestimmt. War dieselbe nicht hinreichend klein, so wurde das Element nochmals auseinander genommen, die Lösungen und Electroden nochmals vermischt und das Element wieder zusammengestellt; jedoch war das nur in seltenen Fällen nöthig. Hierauf wurde das eine Wasserbad erwärmt und nach einiger Zeit der Bunsenbrenner entfernt. Das innere Wasserbad und somit die eine Contactstelle erwärmte sich auch und bald hatte das Ganze eine Temperatur, die meistens einige Minuten constant blieb, während dessen man die Thermokraft bestimmen konnte. Durch Verschieben des Thermometers im Gefäss konnte man sich überzeugen, dass das Amalgam und der Electrolyt dieselbe Temperatur besassen, was während schneller Erwärmung nicht der Fall war, da das Metall die Wärme rascher aufnimmt.

Nach der Versuchsreihe, die bis ca. 80° C. ausgedehnt wurde, wurde, nachdem der Apparat wieder auf constante Temperatur gebracht war, die Endpotentialdifferenz bestimmt. Selten wich sie von der Anfangspotentialdifferenz wesentlich ab. Das gleiche Experiment wurde mit der anderen Berührungsstelle wiederholt, wobei die eben erwähnte Electrode auf gleichmässiger Temperatur erhalten wurde. Infolge der symmetrischen Anordnung des Apparates brauchte nichts am Element geändert zu werden.

Die thermoelectrischen Kräfte wurden nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode gemessen. Als Vergleichselement diente ein Leclanché von der Firma Keiser & Schmidt in Berlin, das sich übrigens als sehr constant erwies, wenn es in grossem Widerstand geschlossen gehalten wurde. Von Zeit zu Zeit wurde es mit einem in der Technischen Reichsanstalt geprüften Normal-Clarkelement verglichen. Die electromotorische Kraft des Clark beträgt $1{,}434 + 0{,}0011\ (15^0 - t)$ Volt; diejenige des Leclanché im Durchschnitt 1,406 Volt.

Als Galvanometer stand mir ein Elliot'sches zus Verfügung mit einem Widerstand von 6735 Ohm. Die Ablesung änderte ich von der objectiven in die subjective um, indem ich den Hohlspiegel durch einen Planspiegel ersetzte und mit Fernrohr und Scala in etwa 2 m Abstand beobachtete.

Digitized by Google

So lange der äussere Widerstand, nämlich der des Thermoelementes, noch mässig gross war im Vergleich zum Galvanometerwiderstand, betrug die Empfindlichkeit ca. 20 mm für 10^{-4} Volt. Bei den Messungen mit sehr verdünnten Lösungen wurde, trotzdem ich einen etwa doppelt so weiten Verbindungsheber nahm, die Empfindlichkeit aut den hundertsten Theil heruntergedrückt, indem der Galvanometerwiderstand gegen den äusseren Widerstand schon klein war.

Resultate.

Zur Untersuchung kamen folgende Thermoelemente:

$Cd_{(amalg)} | CdSO_4 | Cd_{(amalg)}$
$Cd_{(a)} | CdNO_3 | Cd_{(a)}$
$Cd_{(a)} | CdCl_2 | Cd_{(a)}$
$Cd_{(a(} | CdBr_2 | Cd_{(a)}$
$Cd_{(a)} | CdJ_2 | Cd_{(a)}$

$Pb_{(amalg)} | Pb(NO_3)_2 | Pb_{(amalg)}$
$Pb_{(a)} | PbCl_2 | Pb_{(a)}$

Bei allen Salzen wurde mit der Verdünnung so weit gegangen, bis die willkürlichen Schwankungen der E. M. K. so gross waren, dass die Ungenauigkeit der Messungen zu gross war, als dass man daraus Schlüsse hätte ziehen könnne. Diese Grenze der Verdünnung lag bei den verschiedenen Salzen an verschiedener Stelle, obschon immer dasselbe Amalgam verwendet wurde. Auch braucht wohl nicht betont zu werden, dass immer mit derselben Sorgfalt die Lösungen angesetzt wurden, und dass immer dasselbe destillirte Wasser zur Verwendung kam, sodass kaum angenommen werden kann, dass nur die Verunreinigungen im destillirten Wasser diese Grenze bedingten. Zu meinem Zweck waren die Messungen von da an unbrauchbar, wo Umrühren im Element grössere bleibende Veränderungen hervorrief.

Meine Beobachtungen erstrecken sich von ca. 6°—80° C. Die untere Grenze variirte bloss durch die Schwankungen der Wasserleitungstemperatur mit der Jahreszeit.

Die Zunahme der Thermokraft ist bei diesen Ketten annähernd der Temperaturdifferenz proportional; deshalb sei es mir der Einfachheit halber gestattet, die Thermokraft zur

Digitized by Google

zugehörigen *Temperaturdifferenz* anzugeben. Bei dem einen Bleisalze liegen die Verhältnisse etwas anders; jedoch schwankt die constante Temperatur bei der Untersuchung mit den Bleisalzen um nur wenige Zehntel Grad, sodass man aus den angegebenen Temperaturdifferenzen und der constanten Temperatur ohne weiteres die wirkliche Temperatur der erwärmten Electrode ersehen kann.

Um die ganze Art des Versuches klarzulegen, möchte ich eine Versuchsreihe vollständig wiedergeben.

Thermoelement. Cadmiumamalgam | $CdSO_4$ | Cd-Amalgam.
Concentration des Amalgams 0,3087 Proc.
Concentration des $CdSO_4$ = 8, d. h. das Moleculargewicht in Grammen ausgsdrückt war in 8 l gelöst.

Const. Temp. t_2	t_1	$t_1 - t_2$	Compensations-widerstand w
5,7	5,7	0	0
5,6	20,5	14,9	94
5,7	31,7	26,0	170
5,7	41,0	35,3	235
5,7	50,9	45,2	306
5,6	59,6	54,0	373
5,5	70,6	65,1	460
5,5	77,6	72,1	522
5,5	80,0	75,5	540
5,8	5,9	0,1	1,5

Hierauf wurde die Electrode rechts auf constanter Temperatur gehalten und links erwärmt. Um nun aus den Widerständen die electromotorischen Kräfte zu finden, müsste man folgendermaassen verfahren. Nach der angewandten Compensationsmethode ist die electromotorische Kraft

$$e = \frac{w}{W + w} e_1$$

$W = 10\,000$. w ist der angegebene Compensationswiderstand. e_1 ist die electromotorische Kraft des compensirenden Elementes (Leclanché = 1,406 Volt).

Die Angaben von w sind also ungefähr 10^{-4} Leclanché's oder $1{,}406 \,.\, 10^{-4}$ Volt.

Es kommt aber noch ein Correctionsglied hinzu infolge der Thermokraft zwischen Kupfer und Amalgam. Rechts und links befindet sich nämlich die Verbindungsstelle des Zu-

Digitized by Google

leitungsdrahtes mit dem Amalgam nicht auf derselben Temperatur. Es wird dadurch ebenfalls eine Thermokraft erzeugt, welche in demselben Sinne wirkt, wie die zu messende, also davon abzuziehen ist. Ich habe dieselben experimentell bestimmt. Die Werthe sind in Tab. I wiedergegeben. Die Bestimmung wurde so ausgeführt: An Stelle des Hebers mit der Salzlösung kam ein dünner Heber, der mit dem Electrodenamalgam gefüllt war und in die Electroden eintauchte; dann wurden die Thermokräfte genau ebenso gemessen, wie bei den anderen Elementen.

Tabelle I.

$t_2 = 6{,}1°$ C.

$t_1 - t_2$	Electr. Kraft in Leclanché	E. M. K. in Volt
10	0,5	0,70
20	0,9	1,27
30	1,3	1,83
40	1,7	2,38
50	2,1	2,95
60	2,6	3,66
70	3,1	4,36

Es hat wohl keinen Zweck sämmtliche Beobachtungsreihen vollständig wiederzugeben. Ich möchte aus jeder blos vier Daten in ungefähr denselben Intervallen mittheilen und zwar absichtlich die Originalzahlen ohne Interpolation und Correcturen. Die absoluten Werthe der Thermokräfte sind ja nicht von besonderem Interesse, sondern nur die Aenderung derselben mit der Concentration und letztere ist aus den Originalzahlen ebenso leicht ersichtlich. Ferner berechnete ich der Uebersicht halber aus sämmtlichen Versuchsreihen durch Interpolation die Thermokräfte für $t_1 - t_2 = 70^0$ C., damit die Resultate ohne Weiteres miteinander verglichen werden können; dabei machte ich die Annahme, dass zwischen zwei Beobachtungen die Thermokraft sich proportional der Temperatur ändert. Diese Tab. IX gibt also die Thermokraft für eine Temperaturdifferenz von 70^0 C. als Function der molecularen Concentration. Fig. 2 ist die graphische Darstellung derselben.

Digitized by Google

In Tab. II bis VI folgen nun die Messungen mit den Cadmiumsalzen. Bei $CdSO_4$ wurde die Verdünnung jedesmal verdoppelt, wie sie bei den übrigen Salzen immer verzehnfacht wurde. Unter $t_1 - t_2$ ist die Temperaturdifferenz in Celsiusgraden verstanden und w bedeutet den Compensationswiderstand oder, wie oben gezeigt, die Thermokraft in 10^{-4} Leclanchés.

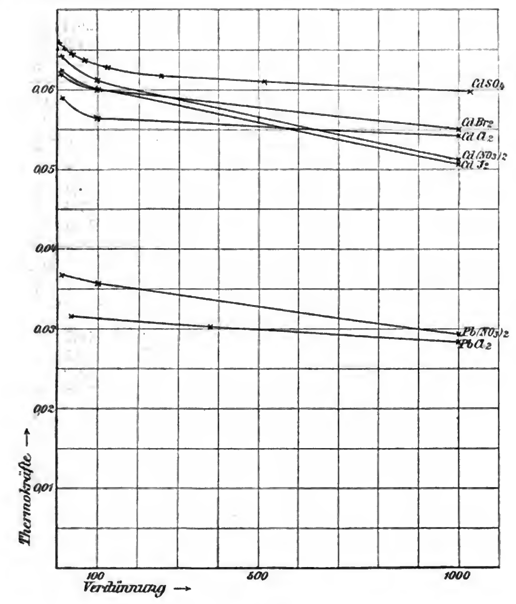


Fig. 2.

Bevor ich die Tabellen bespreche, möchte ich gleich noch die Zahlen für die Bleisalze wiedergeben. Hier kann ich mich, wenigstens bei $PbCl_2$, nicht mit vier Daten aus jeder Versuchsreihe begnügen, da der Verlauf der Thermokraft mit steigender Temperatur ein complicirterer ist; ich werde deshalb für mehrere Temperaturdifferenzen die zugehörigen Thermokräfte publiciren.

Digitized by Google

Tabelle II.

Thermoelement $Cd_{(a)}(CdSO_4)Co_{(a)}$
Cadmiumamalgam 0,3087 proc.
Constante Temperatur im Durchschnitt 5,5° C.

Verdünnung 1		2.		4.		8.	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
14,7	95	19,5	127	12,9	82,7	14,9	94
24,3	160	29,4	155,5	26,1	170	26,0	170
45,4	310	46,8	322	54,8	380	54,0	373
66,9	475	72,2	525,2	74,8	541	72,1	522

Verdünnung 16		32		64		128	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
18,9	118	10,1	60	16,7	101	21,7	130
31,2	198	43,6	218	30,7	192	32,3	201
46,4	315	51,9	347	58,6	394	57,9	382
66,9	462	77,0	542	73,3	509	73,4	505

Verdünnung 256		512		1024		2048	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
11,3	65	18,6	105	18,5	103	16,7	95
41,4	255	31,5	188	37,3	217	47,1	280
54,1	346	44,7	275	57,1	352	59,1	367
67,4	447	75,8	500	75,9	491	75,8	490

Verdünnung 4096	
$t_1 - t_2$	w
18,6	85
39,8	203
54,1	305
73,1	405

Tabelle III.

Thermoelement $Cd_{(a)}(CdCl_2)Cd_{(a)}$.
Constante Temperatur t_2 im Durchschnitt 6,5° C.

Verdünnung 1		10		100		1000	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
19,0	180,5	17,7	95,9	17,3	81	13,2	61
34,8	205,5	35,9	204	29,4	152	26,5	130
57,5	356	52,2	312	52,7	305	47,4	252
75,2	477	74,7	471	73,6	448	73,4	425

Digitized by Google

Tabelle IV.

Thermoelement $Cd_{(a)}(CdBr_2)Cd_{(a)}$.
Constante Temperatur t_2 im Durchschnitt 10,0° C.

Verdünnung 10		100		1000		10 000		100 000	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
12,5	75	19,1	101	11,1	45	17,1	92	13,7	70
39,5	247	42,5	248	23,6	103	31,2	165	37,8	240
53,0	345	56,1	344	57,3	319	43,7	235	51,1	320
69,3	458	70,8	444	70,3	415	69,5	395	68,0	440

Tabelle V.

Thermoelement $Cd_{(a)}(CdJ_2)Cd_{(a)}$.
Constante Temperatur t_2 im Durchschnitt 7,5° C.

Verdünnung 10		100		1000		10 000		100 000	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
11,3	70	11,3	63	12,0	48	15,6	75	4,6	35
26,3	165	44,6	265	37,5	176	36,2	190	22,9	110
54,1	350	53,1	325	53,9	275	50,6	270	41,2	230
71,9	486	72,0	460	72,6	397	73,0	385	72,0	400

Tabelle VI.

Thermoelement $Cd_{(a)}(Cd(NO_3)_2)Cd_{(a)}$.
Constante Temperatur im Durchschnitt 11,5° C.

Verdünnung 10		100		1000		10 000	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
12,6	76	22,1	118	17,5	77	23,4	130
41,7	268	33,2	191,5	29,0	138	34,6	200
62,6	425	51,5	313	54,8	286	49,8	290
69,6	477	68,7	440	72,3	402	68,5	405

Tabelle VII.

Thermoelement $Pb_{(a)}(PbCl_2)Pb_{(a)}$.
Bleiamalgam 0,130 proc.
Constante Temperatur t_2 im Durchschnitt 11,5° C.

Verdünnung 37		370		3700	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
9,8	30	14,3	20	22,7	60
18,3	55	15,9	14	25,0	27
29,1	91	37,1	74	34,5	20
42,5	130	54,5	137	42,1	25
52,6	165	62,9	169	49,0	45
60,7	195	69,1	194	61,3	115
68,7	227			70,8	165

Digitized by Google

Tabelle VIII.

Thermoelement $Pb_{(a)}(Pb(NO_3)_2)Pb_{(a)}$.

Constante Temperatur t_2 im Durchschnitt 11,5° C.

Verdünnung 10		100		1000	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
14,1	45	14,4	54	11,6	20
33,9	118	38,3	136	35,8	75
45,6	156	43,4	156	45,2	108
57,7	220	53,7	197	53,6	143
68,6	265	68,4	260	67,6	204

Die folgende Tab. IX enthält, wie früher schon bemerkt, die Thermokräfte für eine Temperaturdifferenz von 70° C. Dieselben sind aus den einzelnen Versuchsreihen durch Interpolation zweier möglichst nahe dabei liegenden Werthe gefunden. Sie sind in Volt umgerechnet und dabei wurde die Correctur infolge der Thermokräfte zwischen den Metallen nach Tab. I angebracht. In der letzten Reihe steht das Mittel aus den beiden nebenstehenden Werthen. Da wo nur eine Versuchsreihe gemacht wurde, ist der gefundene Werth in der letzten Columne der Uebersicht halber wiederholt worden. Die fernere Einrichtung der Tabelle ergiebt sich von selbst.

Tabelle IX.

Thermokräfte für eine Temperaturdifferenz $t_1 - t_2 = 70°$ C.

Salz	Verdünnung in Litern	Thermokräfte in Volt		
		1. Vers.-Reihe	2. Vers.-Reihe	Mittel
$CdSO_4$	1	0,06685	0,06645	0,06670
	2	0,06754	0,06723	0,06732
	4	0,06647	0,06701	0,06675
	8	0,06696	0,06576	0,06636
	16	0,06507	0,06577	0,06542
	32	0,06467	0,06429	0,06448
	64	0,06386	0,06397	0,06392
	128	0,06311	0,06275	0,06293
	256	0,06216	0,06128	0,06172
	512	0,06102	0,06098	0,06100
	1024	0,05971	0,05962	0,05967
	2048	0,05755	0,05925	0,05840
	4096	0,05351	0,05817	0,05584

Digitized by Google

Salz	Verdünnung in Litern	Thermokräfte in Volt		
		1. Vers.-Reihe	2. Vers.-Reihe	Mittel
$CdCl_2$	1	0,05889	0,05932	0,05911
	10	0,05889	0,05812	0,05851
	100	0,05645	0,05574	0,05610
	1000	0,05392	0,05414	0,05403
CdBr	10	0,06169	0,06179	0,06174
	100	0,05861	0,06113	0,05987
	1000	0,05494	0,05558	0,05509
	10000	0,05125	0,05338	0,05232
	100000	0,06052	0,05726	0,05889
CdJ_2	10	0,06230		0,06230
	100	0,06069		0,06069
	1000	0,05068		0,05068
	10000	0,04973	0,05257	0,05115
	100000	0,05221		0,05221
$Cd(NO_3)_2$	10	0,06396		0,06396
	100	0,06116		0,06116
	1000	0,05192		0,05192
	10000	0,05526		0,05526
$PbCl_2$	37	0,03147		0,03147
	370	0,03098		0,03098
	3700	0,02080	0,02184	0,02232
$Pb(NO_3)_2$	10	0,03691		0,03691
	100	0,03604		0,03604
	1000	0,02886		0,02886

Aus den Tabellen lässt sich ersehen, dass die Concentration des Electrolyten von Einfluss ist, wenn auch nicht sehr bedeutend, so doch von messbarer Grösse. Die Thermokräfte sind für die verschiedenen Cadmiumsalze verschieden, doch sind die Unterschiede gering. Bei den Bleisalzen sind die Thermokräfte ungefähr halb so gross.

Nach der Theorie sollen zwei Thermoketten, bei denen blos die Concentration des Electrolyten eine verschiedene ist, eine berechenbare Differenz aufweisen, wobei aber die Thermokraft der Kette mit verdünnter Lösung die grössere ist. Ich erwartete selbstverständlich bei diesen Ketten bei grossen Verdünnungen auch eine *Zunahme* der Thermokraft mit *abnehmender* Concentration und beabsichtigte die Theorie quantitativ zu bestätigen, da bis jetzt darüber keine Messungen vorlagen ausser denjenigen von Hrn. Nernst, welche mit Electroden zweiter Gattung ausgeführt worden waren.

Digitized by Google

Die Gleichung für die Differenz zweier solcher gegeneinander geschalteter Ketten lautet[1])

$$E_2 - E_1 = 0{,}860 \,.\, (T_2 - T_1) \lg \mathrm{nat} \frac{\mu_1}{\mu_2} \, 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Hierin bedeuten E_1 und E_2 die Thermokräfte der beiden Elemente. T_2 und T_1 die Temperaturen der Contactstellen und μ_1 / μ_2 das Verhältniss der Concentrationen der Electrolyte. Diese Formel ist nun allerdings nur anzuwenden auf sehr verdünnte Electrolyte, d. h. auf Lösungen, in welchen die Dissociation eine vollkommene ist. Die Dissociationsgrade der Lösungen lassen sich aus den Leitfähigkeiten berechnen. Hr. Nernst hatte zur Bestätigung seiner Theorie Elemente mit umkehrbaren Electroden zweiter Gattung angewandt, weil er dadurch Electrolyte nehmen konnte, welche bei mässiger Verdünnung schon eine bedeutende Dissociation aufweisen. Der Salzgehalt seiner Lösungen betrug zwischen 0,25 und 0,01 normal, und hiermit gelang es ihm die obengenannten Differenzen $E_2 - E_1$ zu bestimmen und die Theorie sogar quantitativ zu bestätigen. Ich machte einige seiner Versuche nach und fand thatsächlich bestätigt, dass bei diesen Ketten die Thermokraft *mit der Verdünnung zunimmt.* Quantitative Versuche habe ich darüber keine angestellt. Berechne ich aus den Leitfähigkeiten die Dissociationsgrade meiner Lösungen, so stellt sich heraus, dass die Salze bei einer Verdünnung von etwa 0,001 normal ebenso in Ionen zerfallen sind, wie die Salze mit einwerthigen Ionen von etwa 0,1 normal. *Trotzdem zeigen die Thermoelemente bis zu Verdünnungen von etwa 10 000 l (oder 0,0001 normal) eine stetige Abnahme der thermoelectromotorischen Kräfte mit zunehmender Verdünnung, wie aus den Tabellen* (vgl. besonders Tab. IX und Fig. 2) *unzweideutig hervorgeht.*

Ich bin nun weit entfernt, mich der Theorie gegenüber ablehnend verhalten zu wollen, und ich suchte deshalb nach Gründen, weshalb sich die zweiwerthigen Ionen bei derselben Dissociation anders verhalten, wie die einwerthigen. Leider ist es mir nicht gelungen einen plausiblen Grund dafür ausfindig zu machen. Ich dachte zuerst an die Verunreinigungen im

1) Nernst, l. c.

Digitized by Google

destillirten Wasser. Aus Leitfähigkeitsbestimmungen von sehr verdünnten Salzlösungen und des destillirten Wassers, die in einem Gefäss, wie es von Ostwald [1]) beschrieben ist, anstellte, ergab sich, dass das destillirte Wasser ungefähr so viel leitende Substanzen enthielt, wie eine 0,00001 Normallösung, sodass die bei den sehr verdünnten Lösungen auftretenden Schwankungen der electromotorischen Kräfte vielleicht theilweise darin ihren Grund haben. Dass diese Verunreinigungen aber nicht die Ursache der *Abnahme* der Thermokräfte sind, schliesse ich daraus, dass bei den Controllversuchen mit einwerthigen Ionen sich keine Abnormität zu erkennen gab. Immerhin kann man hier noch einwenden, dass bei sehr geringem Salzgehalt die Verunreinigung im Verhältniss zur Anzahl der leitenden Salzionen eine grössere ist, wie bei den concentrirteren Lösungen; doch kann ich mir kaum vorstellen, dass hierin der Grund zu suchen ist. Wollte man dies untersuchen oder überhaupt die Thermokräfte noch weiter verfolgen, so müsste man sich jedenfalls destillirtes Wasser von grösserer Reinheit darstellen, sei es durch Ausfrieren, sei es durch Destillation in Platingefässen. Nicht undenkbar ist es auch, dass das Quecksilber des Amalgams eine Rolle spielt. Dies experimentell zu entscheiden dürfte nicht ganz leicht sein, da man mit reinen Metallelectroden wohl kaum bis zu diesen Verdünnungen gute Messungen wird anstellen können. Vielleicht würde man schon durch Versuche mit verschieden concentrirten Amalgam Aufschluss darüber erhalten können.

Werfen wir noch einen Blick auf Tab. IX, so sehen wir, dass bei $CdBr_2$, CdJ_2 und $Cd(NO_3)_2$ bei den verdünntesten Lösungen die Thermokraft etwas ansteigt. Aus diesen Zahlen jedoch zu schliessen, dass von da an diese Thermoelemente sich der Theorie anzuschliessen beginnen, scheint mir viel zu gewagt, da diese Zahlen mit ziemlichen Fehlern behaftet sein können, denn die willkürlichen Schwankungen sind schon zu gross. Jedoch ist es auffallend, dass bei allen drei Salzen dies Ansteigen eintritt.

Die Maxima, welche H. Ebeling [2]) bei den etwa 5 proc. Lösungen fand, und welche ich in meiner letzten Arbeit als

1) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie (2) **1.** p. 361.

2) Ebeling, Wied. Ann. **30.** p. 530. 1887.

Digitized by Google

fraglich hinstellte, scheinen wenigstens bei $CdSO_4$ zu bestehen; bei den anderen Salzen bin ich schon von zu grosser Verdünnung ausgegangen um sie bestätigen zu können.

Bevor ich zum Schlusse komme, möchte ich noch die eine Thatsache erwähnen, dass bei $PbCl_2$ die Thermokraft nicht der Temperatur proportional wächst, sondern zwischen etwa 30 und 50° C. kaum eine Zunahme aufweist. Die andern untersuchten Elemente ergeben annähernd Proportionalität zwischen Temperatur und Thermokraft.

Die *Resultate* lassen sich kurz folgendermaassen zusammenfassen.

Die Thermoelemente

$$\left.\begin{matrix}\text{Cadmium}\\ \text{Blei}\end{matrix}\right\}\text{amalgam}\ \Big|\ \left.\begin{matrix}\text{Cd}\\ \text{Pb}\end{matrix}\right\}\text{Salz}\ \Big|\ \left.\begin{matrix}\text{Cd}\\ \text{Pb}\end{matrix}\right\}\text{amalgam}$$

zeigen mit zunehmender Verdünnung von 0,1 normal bis zu etwa 0,0001 normal eine beständige Abnahme der Thermokraft, während der Theorie nach das Gegentheil zu erwarten wäre. Der Grund dafür ist unbekannt. Die Messungen mit Lösungen einwerthiger Ionen haben bei ungefähr demselben Dissociationsgrade die Theorie selbst quantitativ bestätigt.

Die Abnahme der Thermokraft bei den verschiedenen Salzen ist eine verschiedene (s. Fig. 2).

Bei Bleichlorid nimmt die Thermokraft nicht der Temperatur proportional zu, sondern in complicirterer Weise, während bei den anderen Salzen annähernd Proportionalität stattfindet.

Die Elemente mit flüssigen Amalgamelectroden sind denjenigen mit festen Electroden an Constanz weit überlegen.

Bonn, Physik. Institut, März 1896.

Digitized by Google

3. *Ueber die Polarisation bei Wechselstrom;* *von Max Wien.*

Geht ein Wechselstrom durch eine Flüssigkeitszelle, so entsteht infolge der Polarisation der Electroden eine neue periodische electromotorische Kraft e. Ueber diese electromotorische Kraft macht man nach dem Vorgang von F. Kohlrausch[1]) die Annahme, dass sie proportional der Electricitätsmenge sei, welche seit dem Stromwechsel des primären Stromes durch die Zelle hindurchgegangen ist. Indem man nun C die „Capacität" der Electroden nennt, wird $e = (1/C) \int J\,d\,t$, worin J die Stromintensität bedeutet. Ist w der Widerstand, $E_0 \cos n\,t$ die sinusförmige äussere electromotorische Kraft, α die Stromamplitude, so ist:

$$E_0 \cos n\,t = \alpha \left\{ w \cos n\,t + \frac{1}{n\,C} \sin n\,t \right\}.$$

Hiernach könnte man die Flüssigkeitszelle in ihrer Wirkung auf den Sinusstrom ersetzen durch einen metallischen Widerstand w gleich dem, wie er der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit und den Dimensionen der Zelle entspricht, und durch einen dahintergeschalteten Condensator von der Capacität C.

Im Folgenden soll experimentell nachgewiesen werden, dass dies nicht genau zutrifft: eine Flüssigkeitszelle verhält sich gegenüber einem Wechselstrom allerdings wie ein Widerstand mit dahintergeschalteter Capacität. *Jedoch ist dieser Widerstand stets grösser, als er sich aus den Dimensionen der Zelle und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit ergiebt.* Es tritt also bei Wechselstrom zu dem wahren Widerstand (w) noch ein Widerstand $\Delta\,w$ hinzu. Natürlich ist dies nicht etwa eine Abweichung von dem Ohm'schen Gesetz, auch nicht ein „Uebergangswiderstand" im gewöhnlichen Sinne, sondern nur eine Begleiterscheinung der Polarisation. $\Delta\,w$ nimmt näherungs-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 143. 1873.

142104

Digitized by Google

weise proportional der Electrodenfläche und der Schwingungszahl des Wechselstromes ab. Unter Umständen kann Δw ziemlich bedeutende Werthe erreichen. So habe ich z. B. für Nickelelectroden in 2proc. Kochsalzlösung bei einem Wechselstrom von 64 Schwingungen in der Secunde 34,9 Ohm für 1 qcm jeder Electrode beobachtet.

Gleichzeitig mit dieser Widerstandsvermehrung wurden die *Initialcapacitäten* der Electroden bestimmt, und zwar wurden die Messungen mit Nickel, Silber, Platin und Quecksilberelectroden in concentrirter Kochsalzlösung gemacht; einige auch in verdünnter Kochsalzlösung und in Schwefelsäure.

In dem zweiten Theil der Arbeit wird dann der Einfluss der Widerstandsvermehrung auf die *Kohlrausch'sche Methode* der Bestimmung der Leitungsfähigkeit der Electrolyten untersucht werden, und schliesslich die Fehler besprochen werden, welche durch die Polarisation bei der Bestimmung der *Dielectricitätsconstante leitender Dielectrica* mittels Wechselstrom entstehen.

Methode und Versuchsanordnung.

Die Methode ist dieselbe, welche schon in einer früheren Arbeit[1]) bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen angewandt wurde. Nach F. Kohlrausch kann man die condensatorartige Wirkung der Polarisation compensiren durch Hinzufügung einer Selbstinduction p in demselben Zweige. Dann ist:

$$E_0 \cos n t = a \left\{ w \cos n t - \left(n p - \frac{1}{n C} \right) \sin n t \right\}.$$

Macht man mit Hülfe einer geeigneten variablen Selbstinduction $p = 1 / n^2 C$, so sollte nur der wahre Widerstand w des Zweiges übrig bleiben. Bei der Messung zeigt sich jedoch, dass der gemessene „wirksame“ Widerstand (w') grösser ist, als der wahre.[2])

1) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 611. 1891.

2) In den Versuchen von F. Kohlrausch mit Sinusinductor und Dynamometer (Pogg. Jubelbd. p. 290. 1874) lässt sich auch die Wirkung dieser Widerstandsvermehrung nachweisen. Leider sind die absoluten Werthe des Widerstandes, der Selbstinduction und der Capacität nicht angegeben, sodass ein genauer Vergleich von Theorie und Versuch nicht

Digitized by Google

Die Messung geschah mit Wheatstone'scher Brücke, Wechselstrom und optischem Telephon im Brückenzweige.

Im Zweige 1 (vgl. Fig. 1) befand sich die Flüssigkeitszelle und die variable Selbstinduction, im Zweige 2 ein Rheostat. Die Zweige 3 und 4 bestanden aus einem einfachen Messdraht. In dem Brückenzweige befand sich ein optisches Telephon; es wurden drei Instrumente benutzt, welche auf die Schwingungszahlen 64, 128 und 256 in der Secunde eingestimmt waren. Der Wechselstrom wurde durch ein Inductorium mit gleichem, kleinen primären und secundären Widerstand (ca. 0,2 Ω) geliefert. Die primäre Leitung desselben wurde durch einen Saitenunterbrecher in der Periode, auf die das betreffende optische Telephon reagirte, geöffnet und geschlossen.[1]

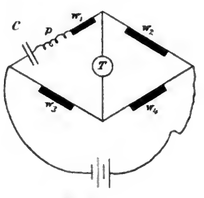


Fig. 1.

Durch Variiren der Selbstinduction und durch Verschieben des Schleifcontactes wurde dann durch Näherung der Ausschlag Null im optischen Telephon erzielt. Dann war

$$w'_1 = \frac{w_2 w_3}{w_4}, \qquad C = \frac{1}{n^2 p}.$$

Der Zweig 1 enthielt ausser der Flüssigkeitszelle noch den Widerstand der variablen Selbstinduction und der Zuleitungen. Dieser wurde jedesmal unmittelbar nach der Einstellung mit Wechselstrom für sich gemessen. Dazu wurde die Flüssigkeitszelle ausgeschaltet, ein constanter Strom durch das System

---

mehr möglich ist; jedoch lässt sich aus dem Verlauf der Versuchsreihen zeigen, dass die Ausschläge für die Schwingungszahlen des Wechselstromes, wo Capacität und Selbstinduction sich aufheben ($n p = 1 / n C$), relativ zu klein sind. — Auch der mehrfach beobachtete sogenannte Uebergangswiderstand dürfte in manchen Fällen mit dieser Erscheinung identisch sein. Vgl. z. B. Troje (Inaug.-Diss. Königsberg 1889); Lohnstein (Wied. Ann. 47. p. 299. 1892); E. Streintz (Wien. Ber.) **104.** Juli 1895. Ich komme hierauf noch zurück.

1) Der so entstehende Wechselstrom ist kein einfacher Sinusstrom, sondern enthält Ströme höherer Perioden. Es wurde jedoch durch Wiederholung einer Versuchsreihe mit dem Sinusinductor als Stromquelle nachgewiesen, dass die Ströme höherer Perioden ohne merklichen Einfluss auf die ganze Erscheinung sind.

Digitized by Google

geschickt, und statt des optischen Telephons ein Galvanometer in den Brückenzweig gebracht.

Zum Variiren der Selbstinduction wurde nicht, wie früher, eine Rolle mit verschiebbarem Kern aus dünnen Eisendrähten benutzt, sondern es wurde Eisen dabei ganz vermieden, weil leicht Complicationen durch die Wirkung der Hysterese hätten entstehen können.

Meist wurde der kürzlich[1]) beschriebene Apparat zum Variiren der Selbstinduction angewandt. Für sehr schwache Polarisation, also grössere Capacitäten, wurde die Selbstinduction verändert, indem zwei hintereinander geschaltete Solenoide ineinander geschoben wurden. Das äussere war auf eine Glasröhre gewickelt, das innere auf einen Holzcylinder mit einem so grossen Durchmesser, dass das innere Solenoid gerade in die Glasröhre hineinpasste. Die beiden Rollen konnten so geschaltet werden, dass der Strom entweder in demselben oder im entgegengesetzten Sinne in beiden floss. Im letzteren Falle wirkte die Doppelrolle annähernd wie eine bifilare Rolle: das Selbstpotential war also sehr klein und durch Herausziehen der inneren Rolle wurde es grösser. War die Stromrichtung in beiden Rollen dieselbe, so wurde das Selbstpotential beim Hineinstecken grösser. Mithin konnte in dieser Weise das Selbstpotential in ziemlich weiten Grenzen continuirlich variirt werden. Die innere Rolle war mit einer Scala versehen und das Ganze war durch Vergleich mit Rollen von bekannter Selbstinduction geaicht. Mittels zweier solcher Doppelrollen konnte das Selbspotential zwischen den Grenzen $2 . 10^3 - 5 . 10^5$ cm variirt werden. Der oben genannte Apparat gestattete eine Variation von $4 . 10^5 - 1{,}25 . 10^8$, sodass der Bereich im ganzen ein sehr grosser war.

Eine Schwierigkeit bei den Versuchen bestand darin, den wahren Widerstand der Flüssigkeitszelle zu bestimmen. Es gibt meines Wissens keine Methode, um mit starker Polarisation behaftete Flüssigkeitswiderstände sicher zu messen. Bei schwächerer Polarisation gab die Kohlrausch'sche Methode mit Anwendung des Hörtelephons noch einigermaassen sichere Resultate: ich komme hierauf weiter unten (p. 66) zu

1) M. Wien, Wied. Ann. 57. p. 249. 1896.

Digitized by Google

sprechen. Bei stärkerer Polarisation wird jedoch bald das Minimum nicht mehr erkennbar. Deshalb wurden hier, wenn möglich, die Flüssigkeitszellen so eingerichtet, dass der Widerstand aus den Dimensionen und der Leitungsfähigkeit berechnet werden konnte. Die Zellen hatten zu diesem Zweck folgende Form. Die Electroden $e_1\, e_2$ (Fig. 2) wurden auf Glasstücke $g_1\, g_2$ aufgekittet, und die freie Seite in einer weiter unten beschriebenen Art polirt. Zwischen den beiden Glasscheiben $g_1\, g_2$ wurde ein dickeres Glasstück G gebracht, und das Ganze mit der Klemme k festgeklemmt. Der Abstand bei den verschiedenen untersuchten Electroden betrug 2—7 mm. Die Zuleitungen waren auf der Rückseite der Electroden angelöthet und isolirt durch die Flüssigkeit geführt.

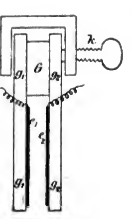


Fig. 2.

Aus der Electrodenfläche, dem Abstand der Electroden und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit wurde dann der Widerstand berechnet. Dieser „wahre“ Widerstand w war in den meisten Fällen wesentlich kleiner, als der aus der Messung sich ergebende wirksame Widerstand ($w' = w + \Delta w$), sodass ein Fehler in der Berechnung von w nur einen sehr kleinen Fehler bei der zu bestimmenden Widerstandsvermehrung ($\Delta w = w' - w$) verursachen konnte. Wo weder eine Einstellung mit dem Hörtelephon noch eine Berechnung möglich war, konnten natürlich nur die Differenzen von w' für verschiedene Schwingungszahlen gemessen werden. Als Beispiel sei eine Versuchsreihe ausführlich mitgetheilt.

Platin in concentrirter Kochsalzlösung, Electrodenfläche 9,7 cm², Electrodenabstand 0,7 cm. Hieraus berechneter Flüssigkeitswiderstand 0,36 Ω, Widerstand der kurzen Zuleitungsdrähte zu den Electroden 0,08 Ω, also zusammen 0,44 Ω.

Die folgende Tabelle enthält der Reihe nach: in Columne 1 die Schwingungszahl des Wechselstromes in der Sekunde ($N = n / 2\pi$); 2 die eingeschalteten Rollen des Apparates zum Variiren der Selbstinduction (A); 3 den an dem Apparat abgelesenen Winkel der Kreisteilung (a); 4 den Vergleichswiderstand im Zweige 2 (w_2) in Siemens angegeben; zur Controlle wurden immer zwei Einstellungen

Digitized by Google

mit zwei verschiedenen Widerständen gemacht; 5 die Ablesung auf dem Messdraht für Wechselstrom (b_a); 6 die Ablesung auf dem Messdraht für constanten Strom nach Ausschaltung der Flüssigheitszelle (b_c). Darauf: 7 das aus der Aichungstabelle des Apparates entnommene Selbstpotential (p); 8 den Widerstand des Zweiges 1 für Wechselstrom (w_1'); 9 den Widerstand des Zweiges 1 ohne Flüssigkeitszelle für constanten Strom (w_c). Letztere beiden sind aus w_2, b_a und b_c berechnet und in Ohm angegeben.

N	A	a	w_2	b_a	b_c	p	w_1'	w_c
256	2	19°	5	41,2	34,8	$1{,}72 . 10^6$	3,29	2,50
		22	3	53,5	46,8	$1{,}78 . 10^6$	3,25	2,48
128	1+2	170	5	48,7	42,0	$6{,}83 . 10^6$	4,46	3,39
		167	3	61,3	54,6	$6{,}76 . 10^6$	4,46	3,40
64	1+2+3	80	15	38,8	34,2	$2{,}52 . 10^7$	8,94	7,35
		82	9	51,4	46,5	$2{,}54 . 10^7$	8,95	7,33
256	2	19	3	54,0	47,4	$1{,}72 . 10^6$	3,33	2,54
		23	5	41,5	35,1	$1{,}80 . 10^6$	3,31	2,54

Die nächste Tabelle gibt schliesslich die hieraus berechneten Resultate. Columne 1 die Schwingungszahl N; 2 das Selbstpotential p; 3 die Widerstandsvermehrung $\Delta w = w_1 - w_c - 0{,}44\ \Omega$; 4 die Capacität $C = 1 / n^2 p = 1 / (2\pi N)^2 p$ in Mikrofarad; 5 die Widerstandsvermehrung für das Quadratcentimeter jeder Electrode; 6 die Capacität für das Quadratcentimeter jeder Electrode; 7 das Product $n . C . \Delta w$, eine Grösse, deren Bedeutung später besprochen werden wird. Bei der Berechnung der Widerstandsvermehrung und der Capacität pro Quadratcentimeter ist angenommen, dass jede Electrode die doppelte Capacität der gemessenen besitzt, und jede zur ganzen Vermehrung des Widerstandes die Hälfte beiträgt.

N	p	Δw	C	Δw / cm²	C / cm²	$n C . \Delta w$
256	$1{,}75 . 10^6$	0,34	221	1,65	45,7	0,121
128	$6{,}79 . 10^6$	0,63	227	3,06	46,9	0,115
64	$2{,}53 . 10^7$	1,17	241	5,68	49,8	0,113
256	$1{,}76 . 10^6$	0,34	220	1,65	45,4	0,120

Digitized by Google

Versuchsergebnisse.

Vorversuche zeigten, dass — abgesehen von dem Metall der Electroden und der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeit — die ganze Erscheinung sehr wesentlich von der mehr oder weniger zufälligen Oberflächenbeschaffenheit der Electroden abhängt, wie dies ja schon mehrfach in früheren Arbeiten über diesen Gegenstand [1]) hervorgehoben ist. Ferner hängt die Polarisation auch davon ab, wie lange die Electroden sich in der Flüssigkeit befinden, und zwar nimmt die Capacität meist allmählich — erst schneller, dann immer langsamer — ab, und gleichzeitig nimmt die Widerstandsvermehrung zu. Jedoch kommt es auch vor, dass beide Aenderungen in entgegengesetzter Richtung stattfinden.

Es scheinen bei der Polarisation ähnliche, uncontrollirbare Einflüsse zu bestehen, wie bei der Reflexion des Lichtes an Metalloberflächen. Beide Vorgänge können sich ja auch nur an ganz ausserordentlich dünnen Oberflächenschichten abspielen. Bei der grossen Empfindlichkeit der Metalle gegen chemische Einflüsse und bei der Fähigkeit derselben, Gase zum Theil in grosser Menge an der Oberfläche zu condensiren, ist daher eine Constanz der Polarisation nur unter ganz besonders günstigen Umständen zu erwarten.

Nach diesen Betrachtungen sollen und können die folgenden Zahlen für die Capacität und Widerstandsvermehrung ihrem absoluten Werthe nach nur die Grössenordnung angeben. Anders steht es jedoch mit ihrem relativen Werth. Wenn ein bestimmtes Electrodenpaar längere Zeit in derselben Flüssigkeit gestanden hat, so bleiben die Werthe sehr constant und es lässt sich sehr wohl die Aenderung von C und Δw mit der Stromdichte und der Schwingungszahl untersuchen.

Versuche von Oberbeck[2]) und anderen haben gezeigt, dass mit der Stromdichte eine Zunahme der Polarisationscapacität eintritt und, dass dieselbe sich erst allmählich mit abnehmender

1) C. F. Varley, Proc. Roy. Soc. of London 1871; B. Blondlot, Journ. d. Phys. (1) **10.** p. 279. 1881; A. Oberbeck, Wied. Ann. **19.** p. 625. 1883 u. **21.** p. 129. 1884; E. Bouty, Ann. chim. et phys. (6) **3.** p. 145. 1894; W. Lietzau, Wied. Ann. **55.** p. 338. 1895.

2) l. c.

Digitized by Google

Stromdichte einem constanten Werth der „Initialcapacität“ nähert.

Ausserdem findet mit zunehmender Stromdichte trotz der wachsenden Capacität eine Zunahme von Δw statt, was auf einen electrischen Energieverlust (durch vermehrte freiwillige Depolarisation) hindeutet, wie weiter unten näher ausgeführt werden wird.

Von dem Verlauf der ganzen Erscheinung mag folgende Versuchsreihe ein Bild geben. Sie bezieht sich auf Nickelelectroden von 26,5 cm² Fläche in concentrirter Kochsalzlösung und eine Schwingungszahl von 256 in der Secunde.

Die Stromstärke wurde durch Einschaltung von Widerstand in den primären Kreis des den Wechselstrom liefernden Inductoriums geändert und mittels eines Dynamometers gemessen. Die daraus berechnete Stromdichte (St. D.) ist in Milliampère pro cm² angegeben, die beobachtete Widerstandsvermehrung Δw in Ohm, die Capacität in Mikrofarad pro Quadratcentimeter.

St. D	Δw	C/cm^2
0,5	0,303	20,7
0,9	0,302	20,6
1,6	0,304	20,8
2,4	0,320	21,0
3,2	0,350	21,2
3,7	0,362	21,4
4,5	0,380	22,0
6,7	0 380	23,6
11,2	0,396	28,9

In Fig. 3 ist die Capacität als Function der Stromdichte graphisch dargestellt. C/cm^2 als Ordinate, die Stromdichte als Abscisse. Es ergiebt sich aus Tabelle und Curve, dass die Electrodencapacität bei schwacher Stromdichte merklich constant bleibt, dass sich also die Flüssigkeitszelle in dieser Hinsicht innerhalb der gegebenen Grenze wirklich wie ein Condensator verhält. Diese Grenze liegt bei unserem Beispiel etwa bei 1,5 Milliamp. pro cm². Die maximale electromotorische Kraft der Polarisation, innerhalb welcher die Capacität constant ist, ergiebt sich hier zu

$$\frac{1{,}5 \,.\, 10^{-4}}{1600 \,.\, 20 \,.\, 10^{-15}} = \text{ca.}\,.\, 0{,}05 \text{ Volt},$$

Digitized by Google

was der Grössenordnung nach mit den Versuchen von Varley[1]) übereinstimmt.

Bei allen folgenden Versuchen wurde die Stromstärke so schwach genommen, dass eine Verdoppelung derselben keine merkliche Aenderung der Einstellung bewirkte. Die gemessenen Capacitäten waren also wirklich „Initialcapacitäten".

Dieser schwache Wechselstrom übte keine merkliche Wirkung auf die Oberflächenbeschaffenheit der Electroden aus. Vor allem ist die oben besprochene zeitliche Aenderung der Capacität und der Widerstandsvermehrung gänzlich unabhängig davon, ob der Wechselstrom durch die Zelle hindurchgeht oder nicht.

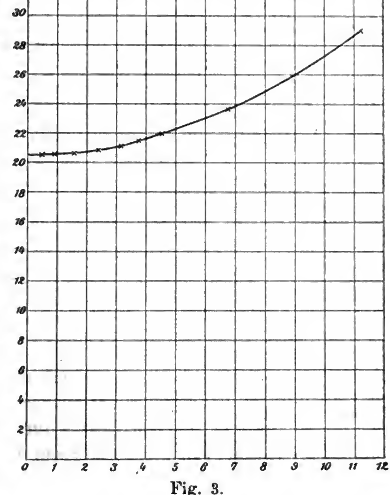


Fig. 3.

Es ist wohl von vornherein klar, dass caeteris paribus die Capacität proportional der Electrodenfläche, die Widerstandsvermehrung derselben umgekehrt proportional sein muss, sodass man aus den Versuchen immer direct auf die Capacität und die Widerstandsvermehrung pro Flächeneinheit schliessen kann. Folgende Versuchsreihe mag noch zum Beweis dafür dienen.

Sie bezieht sich wieder auf Nickelelectroden in concentrirter Kochsalzlösung. Zwei 1 cm breite, auf Glasstücke gekittete Nickelstreifen wurden im Abstand von 0,35 cm. 2, 4 und 6 cm tief in die Kochsalzlösung getaucht. Der wahre Widerstand war demnach ca. 0,9, 0,45 und 0,3 Ohm. Die

1) l. c.

erste der beiden Tabellen giebt die Versuchsergebnisse beim Eintauchen, die zweite beim Herausziehen der Electroden, nachdem sie 24 Stunden in der Flüssigkeit gewesen waren. Die 1. Columne giebt in cm an, wie weit die Electroden in die Flüssigkeit eingetaucht waren (l), die 2. die Schwingungszahl N, die 3. das Selbstpotential p, die 4. die beobachtete Widerstandsvermehrung Δw, die 5. die Capacität pro cm², die 6. die Widerstandsvermehrung pro cm², die 7. $n . C . \Delta w$.

I.

l	N	p	Δw	C/cm^2	$\Delta w/\text{cm}^2$	$n\, C . \Delta w$
2	256	$2{,}6 \cdot 10^7$ cm	5,70	15,0	5,70	0,136
	128	$9{,}6 \cdot 10^7$	10,63	16,3	10,63	0,138
4	256	$1{,}3 \cdot 10^7$	2,52	15,2	5,02	0,123
	128	$4{,}69 \cdot 10^7$	5,00	16,6	10,00	0,133
6	256	$8{,}4 \cdot 10^6$	1,62	15,5	4,86	0,121
	128	$3{,}3 \cdot 10^7$	3,41	15,8	10,23	0,130

II.

l	N	p	Δw	C/cm^2	$\Delta w/\text{cm}^2$	$n\, C . \Delta w$
6	256	$7{,}3 \cdot 10^6$ cm	1,52	17,8	4,56	0,130
	128	$2{,}87 \cdot 10^7$	2,93	18,2	8,89	0,130
4	256	$1{,}10 \cdot 10^7$	2,46	17,8	4,92	0,140
	128	$3{,}85 \cdot 10^7$	5,02	20,3	10,04	0,162
2	256	$2{,}2 \cdot 10^7$	5,28	17,8	5,28	0,151
	128	$8{,}35 \cdot 10^7$	10,22	18,7	10,22	0,152

Aus den Tabellen ergiebt sich, dass die Capacität und die Widerstandsvermehrung pro cm² nicht merklich von der Electrodenfläche abhängig sind, sodass die Annahme, dass die Widerstandsvermehrung etwa durch Inhomogenität der Oberfläche bedingt sei, ausgeschlossen sein dürfte. Ferner ist Δw ungefähr proportional der Schwingungsdauer $(1 / N)$, sodass das Produkt $n\, C\, \Delta w$ annähernd unabhängig von der Schwingungszahl und Electrodenfläche erscheint. Ueber diese Verhältnisse werden die folgenden Versuchsreihen nähere Auskunft geben.

Nickel, Silber, Platin.

Um einigermaassen vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden die folgenden Versuche mit Electroden gemacht, die alle in derselben Weise polirt waren: sie wurden zuerst mit immer feineren Schmirgelpapier abgerieben und dann mit Alkohol und Englisch Roth polirt.

Digitized by Google

Die Versuche beziehen sich zunächst sämmtlich auf concentrirte Kochsalzlösung, hergestellt aus „chemisch reinem" Kochsalz und destillirtem Wasser.

Die Electroden blieben vor dem Versuch etwa 48 Stunden in der Flüssigkeit unter mehrfachen Umrühren der letzteren. Um die Constanz zu beweisen, wurde jedesmal am Schluss die Versuchsreihe mit der Schwingungszahl 256 nochmals wiederholt. Die Bezeichnungen in der Tabelle sind dieselben, wie oben.

Nickel in concentrirter Kochsalzlösung.
Electrodenfläche 26,5 cm^2. Wahrer Widerstand 0,051 Ω.

N	p	Δw	C/cm^2	$\Delta w/cm^2$	$n\,C.\Delta w$
256	$1,51 . 10^6$	0,306	19,0	4,09	0,125
128	$6,02 . 10^6$	0,655	20,0	8,71	0,139
64	$2,26 . 10^7$	1,31	20,6	17,5	0,144
256	$1,52 . 10^6$	0,318	18,9	4,23	0,128

Silber in concentrirter Kochsalzlösung.
Electrodenfläche 26,0 cm^2.. Wahrer Widerstand 0,042 Ω.

N	p	Δw	C/cm^2	$\Delta w/cm^2$	$n\,C.\Delta w$
256	$6,20 . 10^5$	0,258	46,4	3,35	0,248
128	$2,35 . 10^6$	0,538	49,7	6,99	0,278
64	$8,3 . 10^6$	1,01	56,1	13,1	0,293
256	$6,23 . 10^5$	0,260	46,2	3,38	0,250

Platin in concentrirter Kochsalzlösung.
Electrodenfläche 9,7 cm^2. Wahrer Widerstand 0,36 Ω.

N	p	Δw	C/cm^2	$\Delta w/cm^2$	$n\,C.\Delta w$
256	$1,75 . 10^6$	0,34	45,7	1,65	0,121
128	$6,79 . 10^6$	0,63	46,9	3,06	0,115
64	$2,53 . 10^7$	1,17	49,8	5,68	0,113
256	$1,76 . 10^6$	0,34	45,4	1,65	0,120

Sämmtliche, zahlreiche Versuche, die ich mit Electroden aus Nickel, Silber und Platin unter denselben oder anderen Bedingungen angestellt habe, und die zum Theil im Folgenden mitgetheilt sind, haben qualitativ durchaus dieselben Resultate gegeben, sodass ich gleich hier die wichtigsten Schlüsse aus den Versuchen folgen lassen kann. Zunächst ist überall eine *Differenz zwischen dem wahren und dem gemessenen Widerstand vorhanden* (Δw). Dieselbe ist bei diesen Metallen innerhalb der Fehlergrenzen *proportional der Schwingungsdauer.* Sie ist absolut am grössten bei Nickel, am kleinsten bei Platin, Silber steht zwischen den beiden.

Digitized by Google

Die Werthe für die *Polarisationscapacität* stimmen ungefähr mit denen anderer Beobachter überein. Die Capacität ist in geringem Grade von der Schwingungsdauer abhängig und zwar steigt sie mit derselben. Diese Zunahme ist am grössten bei Silber, am kleinsten bei Platin. Widerstandszunahme und Capacität stehen im Zusammenhange miteinander, und zwar ist im allgemeinen Δw um so grösser, je kleiner C ist. Man kann das besonders bei der zeitlichen Aenderung der Polarisation gleich nach Hineinbringen der Electroden in die Flüssigkeit beobachten: Δw und C ändern sich dann immer im entgegengesetzten Sinne.

Das *Product* $n . C . \Delta w$ ist, da C proportional der Electrodenfläche und nur wenig von n abhängig, Δw umgekehrt proportional der Electrodenfläche und n ist, angenähert eine *Constante* für dasselbe Metall (gleiche Oberflächenbeschaffenheit vorausgesetzt!) und dieselbe Flüssigkeit.

$n C . \Delta w$ ist am grössten bei Silber, am kleinsten bei Platin. Hier ist also dieselbe Reihenfolge, wie oben bei der Abhängigkeit der Capacität von der Schwingungsdauer. Zwischen beiden besteht auch eine enge Beziehung, die in der Folge klarer hervortreten wird.

Offenbar nähert sich Δw mit wachsender Schwingungszahl dem Werthe Null, ebenso dürfte auch C mit wachsender Schwingungszahl einem constanten niedrigeren Werthe zustreben.

Um zu zeigen, in welchen Grenzen die Zahlen, welche sich nach neuer Politur der Electroden, aber sonst gleicher Behandlungsweise ergeben, liegen, seien hier noch zwei weitere Versuchsreihen mitgetheilt.

Nickel in concentrirter Kochsalzlösung.
Electrodenfläche 26,5 cm². Wahrer Widerstand 0,08 Ω.

N	p	Δw	C/cm^2	$\Delta w/\text{cm}^2$	$n C . \Delta w$
256	$1,72 . 10^6$	0,47	17,2	6,2	0,172
128	$6,25 . 10^6$	0,92	18,9	12.2	0,185
64	$2,39 . 10^7$	1,73	19,8	23,0	0,182
286	$1,74 , 10^6$	0,48	17,0	6,4	0,173

Silber in concentrirter Kochsalzlösung.
Electrodenfläche 26,0 cm². Wahrer Widerstand 0,060 Ω.

N	p	Δw	C/cm^2	$\Delta w/\text{cm}^2$	$n C . \Delta w$
256	$5,07 . 10^5$	0,229	56,7	2,97	0,273
128	$1,98 . 10^6$	0,465	61,1	6,05	0,296
64	$6,90 . 10^6$	0,94	67,7	12,3	0,333
256	$5,14 . 10^5$	0,232	55,7	3,01	0,270

Digitized by Google

Auf Platin komme ich sogleich zurück. Der folgende Versuch ist mit Nickelelectroden in ca. 2proc. Kochsalzlösung angestellt. In der folgenden Tabelle ist unter I die letzte Versuchsreihe in concentrirter Kochsalzlösung nochmals gegeben. Nach diesem Versuche wurden die Electroden unmittelbar aus der concentrirten Lösung in die verdünnte gebracht, und nachdem sie 24 Stunden darin geblieben waren, wurde Versuchsreihe II erhalten. Dann wurden die Electroden in die concentrirte Lösung zurückgebracht, und nachdem sie wieder 24 Stunden darin gewesen waren, ergab sich die Reihe III.

N	p	Δw	C/cm^2	$\Delta w/\text{cm}^2$	$n C \Delta w$
			I.		
256	$1,72 . 10^6$	0,47	17,2	6,2	0,172
128	$6,25 . 10^6$	0,92	18,9	12,2	0,185
64	$2,39 . 10^7$	1,73	19,8	23,0	0,182
256	$1,74 . 10^6$	0,48	17,0	6,4	0,173
			II.		
256	$2,36 . 10^6$	0,68	12,5	9,02	0,180
128	$8,60 . 10^6$	1,35	13,7	17,9	0,196
64	$3,09 . 10^7$	2,63	15,2	34,9	0,212
256	$2,42 . 10^6$	0,66	12,2	8,96	0,175
			III.		
256	$1,72 . 10^6$	0,54	17,2	7,2	0,197
128	$6,18 . 10^6$	1,03	19,1	13,7	0,208
64	$2,35 . 10^7$	1,82	20,2	24,1	0,195
256	$1,70 . 10^6$	0,51	17,4	6,8	0,189

Hiernach ist ein kleiner Einfluss der *Concentration* insofern zu bemerken, als die Capacität in der verdünnten Lösung (II) etwas kleiner [1]), die Widerstandsvermehrung etwas grösser ist. Diese Differenzen traten jedoch nicht sogleich nach Umsetzen der Electroden aus einer Lösung in die andere in voller Grösse auf; sondern nach einem kleineren Sprung, der sogleich erfolgte, sank bez. stieg die Capacität noch weiter, bis schliesslich nach mehreren Stunden die obigen constanten Werthe erreicht wurden. Wir haben hier also eine allmähliche Anpassung der Electroden an den umgebenden Electrolyten.

Platin zeigte noch grössere Differenzen bei den einzelnen Versuchsreihen als Nickel und Silber. Ich verweise in dieser Beziehung auf die Arbeit von Bouty, der diese Frage gerade bei Platin ausführlich behandelt.

---

1) In Uebereinstimmung mit Bouty, l. c.

Digitized by Google

Constantere Werthe erhielt ich jedoch bei Anwendung von Platinelectroden, die vor jedem Versuch gut *ausgeglüht* waren. Dadurch kann immer dieselbe Oberflächenbeschaffenheit wiedererhalten werden. Da hierbei ein jedesmaliges Aufkitten des Platinbleches auf Glasplatten unthunlich erschien, wurden beide Seiten des Platinblechs benutzt. Demzufolge wurden zwei kleinere Platinbleche (2 . 2,6 cm² Fläche) in einem grösseren Gefäss in einer Entfernung von ca. 10 cm angebracht. Die Stromlinien verbreiteten sich bei dieser Anordnung merklich gleichmässig über die ganze Fläche der Electroden, da Drehen und kleinere Bewegungen derselben weder auf den Werth der Polarisation noch auf den des Widerstandes einen merklichen Einfluss ausübten.

Es war natürlich nicht möglich, den wahren Widerstand bei dieser Anordnung zu berechnen bez. zu messen. Deshalb sind in den folgenden Tabellen direct die bei den Schwingungszahlen 256 und 128 erhaltenen Werthe des wirksamen Widerstandes der Flüssigkeitszellen (w') angegeben. Bei der Berechnung von $\Delta w / \mathrm{cm}^2$ hieraus ist angenommen, dass Δw für 128 doppelt so gross ist, wie für 256 Schwingungen in der Secunde, wozu die früheren Versuchsreihen wohl berechtigen. Die Versuche beziehen sich zunächst wieder auf concentrirte Kochsalzlösung. Die Polarisation stieg nach Einsenken sofort stark an, um erst nach etwa 12—24 Stunden constant zu werden. Versuch A) wurde angestellt, nach 24stündigem Verweilen der Electrode in der Lösung; B) unmittelbar nach Einsenken der Electrode; da während des Versuches die Aenderung stark merklich war, wurde die Versuchsreihe bei $N = 256$ von zweien bei $N = 128$ eingeschlossen; C) giebt die Werthe an, welche dieselbe Zelle nach 24stündigem Stehen ergab.

Platin in concentrirter Kochsalzlösung.

	N	p	w'	C/cm^2	$\Delta w/\mathrm{cm}^2$	$n C \Delta w$
A)	128	$2{,}52 \cdot 10^7$	4,11	23,9	5,0	0,096
	256	$6{,}4 \cdot 10^6$	3,10	23,5	2,5	0,094
B)	128	$1{,}38 \cdot 10^7$	3,64	40,2	4,0	0,127
	256	$4{,}00 \cdot 10^6$	2,94	37,6	2,0	0,120
	128	$1{,}63 \cdot 10^7$	3,86			
C)	128	$2{,}28 \cdot 10^7$	4,04	26,4	4,6	0,098
	256	$5{,}90 \cdot 10^6$	3,11	25,5	2,3	0,094

Digitized by Google

Die Differenzen von A) und C) halten sich unter 10 Proc.: in dieser Weise gleich behandelte Platinelectroden haben somit auch annähernd die gleiche Oberflächenbeschaffenheit. Aus B) folgt, dass auch sofort nach dem Hereinbringen der Electroden gleichfalls eine Wiederstandsvermehrung auftritt; dieselbe also nicht etwa erst durch längeres Verweilen der Electroden in der Flüssigkeit bedingt ist. Die grosse Differenz zwischen den hier erhaltenen Werthen für die Capacität und denen bei der obigen Versuchsreihe für Platin (p. 47) beweist, wie sehr der ganze Vorgang von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig ist.

Für andere Flüssigkeiten ist die Erscheinung qualitativ ganz dieselbe. Bei den folgenden drei Versuchen befanden sich die — jedesmal frisch ausgeglühten — Platinelectroden in *verdünnter Schwefelsäure.* Auch hier zeigte sich eine starke Zunahme der Polarisation mit der Zeit. Deshalb wurden die Versuche jedesmal erst nach 24stündigem Stehen der Zelle gemacht. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist in Schwefelsäure die Capacität der Platinelectroden grösser, die Widerstandsvermehrung kleiner, wie in concentrirter Kochsalzlösung.

Platin in verdünnter Schwefelsäure.

N	p	w'	C/cm^2	$\Delta w/\text{cm}^2$	$nC\Delta w$
128	$1{,}54 \cdot 10^7$	1,45	39,0	1,9	0,060
256	$3{,}95 \cdot 10^6$	1,06	38,1	0,95	0,058
128	$1{,}54 \cdot 10^7$	1,36	39,0	1,68	0,052
256	$3{,}89 \cdot 10^6$	1,02	39,5	0,84	0,053
128	$1{,}58 \cdot 10^7$	1,44	38,0	1,82	0,056
256	$4{,}20 \cdot 10^6$	1,06	35,8	0,91	0,052

Auf diese Weise kann man offenbar zu constanten Werthen gelangen; und man könnte so die Polarisationscapacität und die Widerstandsvermehrung für ausgeglühte Platinelectroden in einer Reihe von Flüssigkeiten bei verschiedenen Concentrationen bestimmen. Der Werth einer solchen Untersuchung würde jedoch durch den uncontrollirbaren Einfluss, den die verschiedenen Flüssigkeiten auf die Platinoberfläche ausüben, sehr in Frage gestellt werden.

Quecksilber.

Das einzige Metall, bei dem man mit einiger Wahrscheinlichkeit eine reine Oberfläche voraussetzen könnte, ist Quecksilber. Gerade hier erhielt ich anfangs sehr inconstante Resultate.

Digitized by Google

Als Electroden benutzte ich mit Quecksilber gefüllte Glasröhren, wie sie in Fig. 4 abgebildet sind. Durch Zugiessen von Quecksilber durch die engere Röhre konnte die Oberfläche immer wieder erneuert werden. Es wurden zwei derartige Electrodenpaare angewandt, eines mit 1,74 cm, das andere mit 4,50 cm Durchmesser der Glasröhre. Um die Electrodenfläche zu berechnen, wurde die Annahme gemacht, dass die benetzte Oberfläche der Kuppe bei den kleinen Electroden $^3/_2$mal, bei den grösseren $^6/_5$ des Querschnittes der Glasröhre betrug. Da diese Annahme natürlich willkürlich ist, so kann die Capacität und die Wiederstandsvermehrung pro cm^2 auch nur der Grössenordnung nach aus den Versuchen folgen.

Die Versuche ergaben eine starke Abnahme der Capacität mit der Zeit, gleichzeitig waren jedoch auch die End- und Anfangswerthe bei verschiedenen Versuchen durchaus inconstant.

Fig. 4.

Nach längerem ruhigen Stehen der Electroden in der Lösung zeigte es sich, dass sowohl ein Umrühren der Flüssigkeit, als auch ein Umrühren des Quecksilbers eine Einwirkung auf die Erscheinung hatte, und zwar nahm die Capacität beim Umrühren der Flüssigkeit ab, beim Umrühren des Quecksilbers zu. Folgende Versuchsreihe mag ein Bild des Verlaufes geben. Es sind darin nur die Werthe der compensirenden Selbstinduction angegeben, die also der Capacität umgekehrt proportional ist. Die Versuche beziehen sich auf die kleineren Electroden und eine Schwingungszahl von 128 in der Secunde. Die Capacität liegt etwa zwischen 60 bis 300 Mf. pro cm^2.

Es wurde beobachtet: Unmittelbar nach Hereinbringen der Electrode $p = 3{,}35 \,.\, 10^6$; nach 1 Stunde $4{,}46 \,.\, 10^6$; nach 12 Stunden $1{,}10 \,.\, 10^7$. Nach Umrühren der Lösung $1{,}42 \,.\, 10^7$. Nach Umrühren des Quecksilbers mit einem Glasstab $9{,}4 \,.\, 10^6$, nach Bildung einer neuen Electrodenoberfläche durch Zugiessen von Quecksilber $7{,}0 \,.\, 10^6$. Nachdem die Electroden mit frischem Quecksilber gefüllt waren $2{,}8 \,.\, 10^6$. Darauf stieg der Werth wieder schnell an. Diesen typischen Verlauf habe ich immer wieder erhalten, es treten nur quantitative Differenzen auf.

Digitized by Google

Aus den Versuchen folgt, dass das Quecksilber die Flüssigkeit in seiner Umgebung verändert, offenbar indem Quecksilberionen hineintreten. Gleichzeitig verändert sich auch die Oberfläche des Quecksilbers. Ersteres vermindert, letzteres verstärkt die Polarisation. Daraus, dass auch nach Zugiessen von Quecksilber durch die engere Glasröhre und Bildung einer frischen Oberfläche der Werth der Capacität noch immer niedrig bleibt, folgt, dass die Verunreinigung durch Diffusion auch in das Innere des Quecksilbers gedrungen ist. Erst ganz frisches Quecksilber stellt den Anfangszustand wieder her.

Um die Lösung mit Quecksilberionen zu sättigen, wurde Calomel hinzugesetzt. Es entstehen dadurch Quecksilberelectroden, die denen analog sind, welche H. v. Helmholtz[1]) in seinen Calomelelementen verwandt hat. Indem das „unlösliche“ Calomel dabei als „Depolarisator“ wirkt, sind dieselben für sehr schwache Ströme unpolarisirbar.

Nernst[2]) bezeichnet derartige Electroden als „umkehrbare Electroden zweiter Gattung“ im Gegensatz zu denen erster Gattung, bei welchen sich die Electroden in Lösungen ihrer eigenen Salze befinden.

Das Calomel konnte hier nicht wie bei v. Helmholtz in Form eines feinen Pulvers direct auf der Electrodenoberfläche abgelagert werden, weil dieselbe dadurch in uncontrollirbarer Weise verkleinert worden wäre. Offenbar wirkt das Calomel nur dadurch, dass es sich spurenweise löst. Es genügte daher, die mit Calomel versetzte Lösung unter öfterem Schütteln längere Zeit (8—14 Tage) stehen zu lassen, wobei sich die Lösung mit Calomel sättigte. Vor der Verwendung wurde sie dann filtrirt.

Hierbei ergaben sich mit zunehmender Sättigung immer sicherere Werthe für Capacität und Widerstandsvermehrung,

---

1) H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. **2.** p. 980. 1883.

2) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **9.** p. 2. 1889. Die ausgezeichnete Uebereinstimmung, in welcher die Versuche mit Quecksilberelectroden mit der Nernst'schen Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen stehen, bestätigte sich bei den Electroden aus festen Metallen nicht. Z. B. erhielt ich bei Silberelectroden durch Zusatz von Chlorsilber keine höheren und constanten Werthe der Polarisationscapacität. Der Grund ist wohl in der Oberflächenbeschaffenheit der festen Electroden zu suchen.

Digitized by Google

bis ich schliesslich Zahlen erhielt, die nur noch innerhalb der Beobachtungsfehler voneinander abwichen.

Die Electroden änderten sich jetzt nicht mehr merklich mit der Zeit: die Einstellung war unmittelbar nach Hereinbringen der Electrode dieselbe, wie nach mehrstündigem Stehen.

Bei Erneuerung von Lösung und Quecksilber erhielt ich immer genau wieder dieselben Resultate. Es war nicht einmal nöthig, besondere Rücksicht auf chemische Reinheit von Quecksilber und Flüssigkeit zu nehmen.

Es sind dies die einzigen wirklich constanten Werthe, die ich für die Polarisation bei Wechselstrom erhalten habe.

Die Polarisation war so gering, dass es möglich war, einigermaassen sichere Einstellungen mit dem Hörtelephon zu machen und so den wahren Widerstand festzustellen.

Die folgenden Tabellen geben zwei Versuchsreihen mit den beiden Electrodenpaaren. Die Versuche sind der Reihe nach angeführt. Die erste Horizontalreihe gibt die angewandte Schwingungszahl (H. T. = Hörtelephon), die zweite den gemessenen Widerstand der Flüssigkeitszelle, die dritte das compensirende Selbstpotential.

I. Kleinere Electroden (3,56 cm^2 Fläche).

N	H.T.	256	535 [1])	H.T.	256	128	H.T.	256	64
w'	2,79	3,04	2,92	2,81	3,06	3,21	2,82	3,09	3,46
p	—	$1,99 . 10^5$	$6,89 . 10^4$	—	$2,02 . 10^5$	$5,5 . 10^5$	—	$2,02 . 10^5$	$1,55 . 10^6$

II. Grössere Electroden (19,1 cm^2 Fläche).

N	H. T.	256	128	H. T.	256	64
w'	1,215	1,268	1,311	1,216	1,270	1,354 Ohm
p	—	$3,94 . 10^4$	$1,059 . 10^5$	—	$3,96 . 10^4$	$2,853 . 10^5$ cm.

Hieraus berechnen sich folgende Resultate:

I.

N	Δw	C	$\Delta w/cm^2$	C/cm^2	$n C . \Delta w$
535	0,13	1285	0,23	722	0,894
256	0,26	1934	0,46	1095	0,806
128	0,40	2840	0,71	1590	0,909
64	0,64	4032	1,14	2260	1,032

II.

N	Δw	C	$\Delta w/cm^2$	C/cm^2	$n C . \Delta w$
256	0,052	9870	0,49	1036	0,823
128	0,096	14780	0,92	1548	1,13
64	0,138	21920	1,32	2296	1,200

1) Um einen grösseren Bereich von Schwingungszahlen zu haben, wurde hier noch ein Versuch mit $N = 535$ gemacht.

Digitized by Google

Die sehr grossen Werthe für die Capacität pro cm^2 beweisen, dass die Polarisation hier sehr schwach ist. Dies gilt jedoch nur für sehr geringe Intensitäten des Wechselstromes, ebenso wie bei constantem Strom die Unpolarisirbarkeit nach v. Helmholtz auch nur auf sehr geringe Intensitäten beschränkt ist. Bei Verstärkung des Wechselstroms trat eine Verminderung der Capacität, also eine Vermehrung der Polarisation, ein; im Gegensatz zu den Electroden aus den anderen Metallen, wo bei grösserer Stromintensität stets eine Vergrösserung der Capacität beobachtet wurde (p. 44).

Die Werthe der Capacität sind von derselben Grössenordnung wie die bei Zink in Zinkvitriol. Es verhalten sich also die Quecksilberelectroden wirklich gerade so, „als wenn sie aus einer metallisch leitenden Modification des Chlors beständen“.[1])

Es ist bezeichnend für die ganze Erscheinung der Polarisation, dass die geringen Mengen gelösten Calomels einen derartigen Einfluss auszuüben im Stande sind, und ein Beweis dafür, wie schwierig es ist, hier zu constanten und allgemeinen gültigen Resultaten zu gelangen.

Eine Widerstandsvermehrung tritt jedoch auch hier bei den „umkehrbaren“ Electroden mit voller Regelmässigkeit auf, wenn sie auch etwas kleiner ist wie bei den festen Electroden.

Hingegen ist der Werth von $n C \Delta w$ sehr hoch. Demgemäss tritt die Abnahme der Capacität mit der Schwingungszahl in noch viel höherem Maasse auf wie bei Silber, von $N = 64$ bei $N = 535$ sinkt sie auf etwa $^1/_3$. Die Zunahme von Δw mit der Schwingungsdauer ist ebenfalls nicht mehr derselben proportional, sondern bedeutend langsamer. Die Analogie mit einem Condensator beschränkt sich also hier darauf, dass C bei sehr geringer Stromdichte bei derselben Schwingungszahl unabhängig von der Stromintensität ist.

Zink in Zinksulfat, Kupfer in Kupfersulfat ergaben sehr inconstante Resultate, sodass es nicht möglich ist, hier sichere Zahlenangaben zu machen. Die Werthe der Capacität, welche sich gleich nach Hereinbringen der blank polirten Electroden

1) Nernst, l. c. p. 149.

Digitized by Google

ergaben, waren verhältnissmässig niedrig und sanken dann bei längerem Stehen noch immer weiter. Sowie jedoch durch Hindurchschicken eines constanten Stromes durch die Zelle eine neue Oberflächenschicht auf den Electroden gebildet wurde, erhielt ich ganz ausserordentlich hohe Werthe der Capacität, die dann jedoch zugleich wieder zu sinken begannen. Die Capacität von Kupferelectroden in Kupfersulfat schwankte in dieser Weise zwischen ca. 200—5000 Mf. pro cm^2; die von Zinkelectroden in Zinksulfat zwischen 500 und 16000 Mf. pro cm^2. Für amalgamirte Zinkelectroden erhielt ich ebenfalls Werthe zwischen 10000 und 20000 Mf., die jedoch auch bald sanken.

Die Widerstandsvermehrung war überall verhältnissmässig gross und änderte sich ungefähr proportional der Polarisation, also sank Δw, wenn C stieg, und umgekehrt. $n C . \Delta w$ war besonders für schwache Polarisation sehr gross; ich habe sogar Werthe bis zu 2 und 3 beobachtet. Demgemäss ist auch die Capacität in hohem Grade von der Schwingungsdauer abhängig, und Δw steigt nicht derselben proportional, sondern langsamer, ganz ähnlich wie bei den Quecksilber-Calomelelectroden.

Die Beobachtungen über die Widerstandsvermehrung sind qualitativ in voller Uebereinstimmung mit den Versuchen von Lohnstein[1]), der für sehr langsame Schwingungen ganz ausserordentlich hohe Werthe für den Widerstand derartiger Zellen beobachtete. Gleichzeitig jedoch zeigten seine Zellen auch für schwache *constante* Ströme denselben hohen Widerstand, sodass es sich in diesem Falle wirklich um einen Uebergangswiderstand, d. h. um eine schlecht leitende Schicht auf der Oberfläche der Electroden zu handeln scheint.

Platinirte Platinelectroden.

Man kann die Polarisation sehr stark vermindern durch Anwendung platinirter Platinelectroden. Der folgende Versuch soll zeigen, wie die Capacität durch allmähliches Platiniren anwächst. Eine blanke Platinelectrode von ca. 10 cm^2 Fläche stand einer ca. 100 cm^2 grossen gut platinirten Electrode gegenüber. Die gemessene Polarisation war wesentlich durch die kleinere Electrode veranlasst. Die Capacität der grösseren

1) Lohnstein, l. c.

Digitized by Google

war übrigens durch andere Versuche zu ca. 200 000 Mf. bestimmt, konnte also in Rechnung gezogen werden. Die Flüssigkeit bestand aus verdünnter Salzsäure mit Zusatz von Platinchlorid. Durch einen schwachen constanten Strom wurde nun die blanke Electrode allmählich platinirt, und dazwischen von Zeit zu Zeit die Polarisationscapacität mit Wechselstrom gemessen. Die electromotorische Kraft des constanten Stromes war so gering, dass der Strom nur durch die Platinionen geleitet wurde. Aus der gemessenen Stromstärke und der Zeit des Stromdurchganges konnte mithin auf die Menge des abgesetzten Platins geschlossen werden. In der folgenden Tabelle steht in der ersten Horizotalreihe die pro cm^2 abgesetzte Menge Platin in Milligramm, die zweite gibt die gemessene Capacität in Mikrofarad pro cm^2.

mg/cm^2	0	0,051	0,109	0,276	0,590	1,54	3,3
C/cm^2	33	60	139	337	690	1450	2450

Nach dem Durchgang eines Stromes von ca. 5 Milliamp. während 24 Stunden wurde eine Capacität von ca. 5400 Mf. pro cm^2 erreicht. Bei einem anderen Versuche mit grösserer Stromdichte, also bei schnellerem Platiniren, stieg die Capacität sogar bis 8900 Mf.

Unter der allerdings unwahrscheinlichen Annahme, dass das Platinschwarz dieselbe Oberflächenbeschaffenheit hat wie blankes Platin, dass also die Vermehrung der Capacität ausschliesslich auf einer Vergrösserung der Oberfläche beruht, würde dies eine Vergrösserung der Oberfläche des Platins durch das Platiniren auf das ca. 300fache bedeuten.

Es ist hierbei zu erwähnen, dass alle Einstellungen unmittelbar nach Oeffnen des constanten Stromes gemacht wurden. Die Capacität sank nach Stromöffnung ziemlich schnell und erreichte auch bei den obigen Electroden von 8900 Mf. nach 24 Stunden langem Stehen den Werth von ca. 4000. Wie auch aus den folgenden Versuchsreihen hervorgeht, haben gut platinirte, aber länger im Gebrauch befindliche Electroden kaum höhere Werthe der Capacität, als ca. 2000 Mf. pro cm^2.

Auch platinirte Electroden zeigen die Widerstandsvermehrung. Man kann dies bei den gewöhnlichen Kohlrausch'schen Widerstandsgefässen in einem empfindlichen

Digitized by Google

Brückensystem durch die verschiedenen Einstellungen für verschiedene Schwingungszahlen nachweisen.[1]).

Um Zahlenwerthe für die sehr kleinen hier auftretenden Widerstandsdifferenzen zu erhalten, sind natürlich die Kohlrausch'schen Gefässe mit verhältnissmässig hohem Flüssigkeitswiderstand nicht geeignet. Bei den etwas längere Zeit in Anspruch nehmenden Versuchsreihen würden unvermeidliche Temperaturdifferenzen erhebliche Fehler verursachen.

Bei den Versuchen wurden zwei Kohlrausch'sche Electroden in einem grösseren Gefäss in ca. 3 cm Entfernung einander gegenübergestellt, sodass der Widerstand der angewandten Flüssigkeiten (concentrirte Kochsalzlösung und 25 Proc. Schwefelsäure) verhältnissmässig klein war. Die Electroden waren gut platinirt, aber schon längere Zeit im Gebrauch. Immerhin gaben sie trotz des geringen Widerstandes ein so gutes Minimum im Hörtelephon, dass eine Einstellung auf ca. 1 Proc. möglich war. Die Capacität und die Widerstandsvermehrung pro cm^2 lässt sich hier nur der Grössenordnung nach angeben, weil die Form der Electroden etwas gewölbt war, und ein kleiner Theil der Stromlinien auch von der Rückseite der Electroden ausging. Bei der Berechnung ist die wirksame Oberfläche zu 25 cm^2 angenommen. Die bei der Messung sich ergebende Capacität und Widerstandsvermehrung der *ganzen* Electroden, auf die es ja in diesem Falle hauptsächlich ankommt, werden von dieser Unsicherheit natürlich nicht betroffen.

Folgende Tabelle gibt die Resultate; ich habe immer zwei Versuchsreihen angeführt; um zu zeigen, dass trotzdem C

---

1) Diese Differenzen treten bei folgendem Versuche klar hervor, den ich auf der vorjährigen Naturforscherversammlung in Lübeck zu demonstriren Gelegenheit hatte. Das Brückensystem wurde mit einem Wechselstrom von 128 Schwingungen in der Secunde beschickt. Im Brückenzweig waren zwei optische Telephone hintereinander geschaltet, von denen das eine auf den Grundstrom ($N = 128$), das andere auf den ersten Oberstrom ($N = 256$) reagirte. War im Telephon 128 Null erreicht, so konnte durch alleinige Aenderung der Selbstinduction im Zweige 1 der Ausschlag des Telephons 256 nicht zum Verschwinden gebracht werden, sondern man musste zu diesem Zwecke auch den Schleifcontact auf dem Messdraht verschieben, sodass die Widerstandsmessung für Grundton und ersten Oberton verschiedene Werthe ergab.

Digitized by Google

sehr gross, $\varDelta w$ sehr klein ist, diese Grössen sich doch mit einiger Sicherheit messen lassen.

Concentrirte Kochsalzlösung.

I. (Hörtelephon $w' = 0{,}374\ \Omega$.)

N	w'	$\varDelta w$	p	C	$\varDelta w$/cm²	C/cm²	$n C \varDelta w$
64	0,433	0,059	27,7 . 10^4	2,25 . 10^4	0,74	1800	0,53
128	0,419	0,044	8,45 . 10^4	1,85 . 10^4	0,55	1480	0,65
256	0,404	0,030	3,1 . 10^4	1,34 . 10^4	0,37	1072	0,64

II. (Hörtelephon $w' = 0{,}375\ \Omega$.)

N	w'	$\varDelta w$	p	C	$\varDelta w$/cm²	C/cm²	$n C \varDelta w$
64	0,437	0,062	29,2 . 10^4	2,14 . 10^4	0,78	1712	0,53
128	0,416	0,041	8,7 . 10^4	1,80 . 10^4	0,51	1440	0,59
256	0,403	0,028	3,3 . 10^4	1,18 . 10^4	0,35	944	0,53

Verdünnte Schwefelsäure.

I. (Hörtelephon $w' = 0{,}083\ \Omega$.)

N	w'	$\varDelta w$	p	C	$\varDelta w$/cm²	C/cm²	$n C \varDelta w$
64	0,118	0,035	16,3 . 10^4	3,84 . 10^4	0,44	3072	0,54
128	0,107	0,024	5,0 . 10^4	3,10 . 10^4	0,30	2480	0,60
256	0,101	0,018	1,8 . 10^4	2,20 . 10^4	0,22	1760	0,64

II. (Hörtelephon $w' = 0{,}084\ \Omega$.)

N	w'	$\varDelta w$	p	C	$\varDelta w$/cm²	C/cm²	$n C \varDelta w$
64	0,124	0,040	17,0 . 10^4	3,67 . 10^4	0,50	2936	0,59
128	0,108	0,024	3,8 . 10^4	3,25 . 10^4	0,30	2600	0,62
256	0,099	0,017	1,8 . 10^4	2,21 . 10^4	0,21	1768	0,60

Wir sehen also auch hier eine Widerstandsvermehrung, die zwar gemäss der viel höheren Polarisationscapacität wesentkleiner ist wie bei blanken Electroden, sich aber noch sicher messen lässt.

$n C . \varDelta w$ ist gross, demgemäss wächst C mit der Schwingungsdauer und $\varDelta w$ nimmt nicht proportional derselben zu, sondern langsamer.

Ebenso wie bei den blanken Electroden ist die Capacität in Schwefelsäure grösser, die Widerstandsvermehrung kleiner, wie in concentrirter Kochsalzlösung.

Durch die vorstehenden Versuche dürften die formalen Gesetze, nach denen — rein äusserlich — der Durchgang eines Wechselstromes durch eine Flüssigkeitszelle erfolgt, der Hauptsache nach klargestellt sein.

1. *Eine Flüssigkeitszelle verhält sich gegenüber einem Wechselstrom wie ein Widerstand (w') mit dahinter geschalteter Capacität (C). Innerhalb gewisser Grenzen ist w' und C unabhängig von der Stromdichte.*

Digitized by Google

2. *w' ist unter allen Umständen — auch für ganz schwache Ströme und „umkehrbare" Electroden — grösser als der wahre Widerstand (w), wie er sich aus den Dimensionen der Zelle und der Leitungsfähigket der Flüssigkeit ergiebt ($w' = w + \Delta w$).*

3. *C ist direct, Δw umgekehrt proportional der Electrodenfläche.*

4. *Bei starker Polarisation, also wenn die für die Flächeneinheit berechnete Capacität (C/cm^2) klein ist, ist Δw innerhalb der Beobachtungsfehler proportional der Schwingungsdauer, C steigt etwas mit der Schwingungsdauer. Das Product $n.C.\Delta w$ ist annähernd constant und klein.*

5. *Bei schwacher Polarisation (umkehrbaren Electroden erster und zweiter Ordnung, platinirten Platinelectroden) ist C/cm^2 gross und steigt stark mit der Schwingungsdauer. Δw steigt ebenfalls mit der Schwingungsdauer, aber nicht mehr proportional derselben, sondern langsamer. $n.C.\Delta w$ ist annähernd constant und gross.*

Sehr viel schwieriger ist es, den inneren Gründen dieser Erscheinungen nachzugehen, ja auch nur Vermuthungen darüber auszusprechen, warum die Initialcapacität in derselben Flüssigkeit bei den einzelnen Metallen so sehr verschieden ist, und welches die Ursache der Widerstandsvermehrung ist.

Es ist klar, dass die condensatorartige Wirkung der Electroden nicht nur in den electromotorischen Kräften ihren Ursprung haben kann, welche durch die Ansammlung der Zersetzungsproducte des primären Stromes auf den Electroden entstehen, sondern auch Oberflächenschichten, die die Electroden ganz oder theilweise bedecken, die schlecht oder gar nicht leiten, daran betheiligt sein können. Eine solche Schicht würde wie ein Condensator mit parallel geschaltetem Widerstand wirken, und dabei die Widerstandsvermehrung und ihre Abnahme mit der Schwingungszahl ihre Deutung finden, indem bei langsamen Schwingungen die leitende, bei schnelleren die dielectrische Wirkung der Schicht mehr in den Vordergrund tritt.

Jedoch ist auch eine andere Auffassung möglich. Die beobachtete Vermehrung des wirksamen Widerstandes einer Flüssigkeitszelle beweist weiter nichts, als dass in der Zelle ein electrischer Energieverlust irgend welcher Art eintritt.

Digitized by Google

Es ist durchaus nicht nöthig, anzunehmen, dass diese Energie in einer schlecht leitenden Oberflächenschicht in Joule'sche Wärme übergeht, sondern der Energieverlust kann auch darin bestehen, dass nicht die gesammten Zersetzungsproducte wieder zur Erzeugung eines Polarisationsstromes verwandt werden, sondern ein Theil derselben durch freiwillige Depolarisation verloren geht.[1]) Bekanntlich steigt die Depolarisation mit der Stromdichte; wir haben oben (p. 44) gesehen, dass gleichzeitig auch der wirksame Widerstand steigt. Wenn man die Annahme macht, dass auch bei beliebig schwachen Strömen eine freiwillige Depolarisation stattfindet, so genügt dies, wie sogleich gezeigt werden soll, zur Erklärung der Widerstandsvermehrung und vor allem der auffallenden Erscheinung, dass dieselbe proportional der Schwingungszahl abnimmt.

Ob eine dieser Erklärungsarten — Oberflächenschicht oder freiwillige Depolarisation — und welche von beiden richtig ist, ob nicht vielleicht in manchen Fällen beide den Erscheinungen zu Grunde liegen, darüber müssen weitere Versuche Aufschluss geben. Vorläufig kann ich diese Fragen nur als völlig offene hinstellen.

Die freiwillige Depolarisation bewirkt eine Phasendifferenz, in dem der Polarisationsstrom früher[2]) sein Maximum erreicht als er sollte. Führen wir diese Phasendifferenz ψ in die Gleichung (p. 38)

$$E_0 \cos n t = a \left\{ w \cos n t - \left(n p - \frac{1}{n C} \right) \sin n t \right\}$$

ein, indem wir für

$$\frac{1}{n C} \sin n t$$

setzen:

$$\frac{1}{n \mathfrak{C}} \sin (n t + \psi),$$

---

1) Vgl. hierüber Colley, Wied. Ann. **16.** p. 39. 1882.

2) Die Bezeichnung „electrolytische *Hysterese*" für die bei starkem Wechselstrom durch freiwillige Depolarisation verursachten Erscheinungen, welche Hopkinson, Wilson und Lydall (Proc. Roy. Soc. **54.** p. 407. 1894) beobachtet haben, dürfte daher unglücklich gewählt sein. Die Analogie zwischen der magnetischen Hysterese und der freiwilligen Depolarisation besteht nur in dem Energieverlust, den beide zur Folge haben.

Digitized by Google

so wird

$$E_0 \cos n t = a \left\{ \left(w + \frac{\sin \psi}{n \mathfrak{C}} \right) \cos n t - \left(n p - \frac{\cos \psi}{n \mathfrak{C}} \right) \sin n t \right\}.$$

Wird also Δw und p beobachtet, so erhalten wir:

$$\Delta w = \frac{\sin \psi}{n \mathfrak{C}}, \quad n p = \frac{\cos \psi}{n \mathfrak{C}}$$

und:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\Delta w}{n p} = n C . \Delta w, \qquad \mathfrak{C} = \frac{\cos \psi}{n^2 p} = C . \cos \psi.$$

Die Widerstandsvermehrung muss demnach umgekehrt proportional der Schwingungszahl n sein, und unser annähernd constantes Product $n C . \Delta w$ finden wir hier als die Tangente der Phasendifferenz wieder.

Nach Einführung dieser Beziehungen seien die Versuchsergebnisse hier nochmals zusammengestellt; für jede Electrodenart und Flüssigkeit ist hier nur ein Versuch gebracht.

Concentrirte Kochsalzlösung.

	Nikel.			Silber.			Platin.		
N	Δw/cm²	$\mathfrak{C}$/cm²	ψ	Δw/cm²	$\mathfrak{C}$/cm²	ψ	Δw/cm²	$\mathfrak{C}$/cm²	ψ
256	6,2	17,0	9° 50′	3,358	45,0	14° 0′	1,65	45,4	6° 50′
128	12,2	18,6	10 30	6,99	47,9	15 30	3,06	46,6	6 30
64	23,0	19,5	10 20	13,1	53,8	16 20	5,68	49,5	6 39
256	6,4	16,8	9 50	3,38	44,8	14 0	1,65	45,1	6 50

	Ni in 2% NaCl.			Ausgeglühtes Pt in conc. NaCl.			Ausgeglühtes Pt in H_2SO_4.		
N	Δw/cm²	$\mathfrak{C}$/cm²	ψ	Δw/cm²	$\mathfrak{C}$/cm²	ψ	Δw/cm²	$\mathfrak{C}$/cm²	ψ
256	9,02	12,3	10° 10′	2,5	23,4	5° 30′	0,95	38,0	3° 20′
128	17,9	13,4	11 10	5,0	23,8	5 30	1,90	38,9	3 30
64	34,9	14,8	11 50	—	—	—	—	—	—
256	8,96	12,0	10 0	—	—	—	—	—	—

	Quecksilber in NaCl (Calomel).			Platinirtes Pt in conc. NaCl.			Platinirtes Pt in H_2SO_4.		
N	Δw/cm²	$\mathfrak{C}$/cm²	ψ	Δw/cm²	$\mathfrak{C}$/cm²	ψ	Δw/cm²	$\mathfrak{C}$/cm²	ψ
35	0,23	538	41° 50′	—	—	—	—	—	—
556	0,46	842	39 0	0,35	884	28° 0′	0,21	1515	31° 0′
228	0,71	1180	42 10	0,51	1208	30 30	0,30	2205	32 0
164	1,14	1570	45 50	0,78	1510	28 0	0,50	2530	30 20

Digitized by Google

Offenbar ist so eine übersichtliche Darstellung der ganzen Erscheinung ermöglicht. Jedoch möchte ich nochmals hervorheben, dass die Annahme einer Phasendifferenz eine unsichere Hypothese enthält; ich habe deshalb oben die Versuchsergebnisse ohne sie dargestellt.

Im Folgenden soll der Einfluss der Polarisation und der mit ihr verbundenen Widerstandsvermehrung auf verschiedene Messmethoden untersucht werden: es sind dies die Kohlrausch'sche Methode zur Messung von Flüssigkeitswiderständen und die auf Anwendung von Wechselstrom basirenden Methoden zur Messung der Dielectricitätsconstante leitender Flüssigkeiten.

Einfluss der Polarisation auf die Widerstandsmessung.

Wäre die Polarisation als einfache Condensatorwirkung aufzufassen, so wäre der Fehler, wenn man nach der Kohlrausch'schen Methode einen Flüssigkeitswiderstand mit Wechselstrom und Wheatstone'scher Brücke misst $= 1/2\, n^2 C^2 w^2$, wie ich in einer früheren Arbeit nachgewiesen habe. [1])

Dieser Fehler wäre leicht principiell zu vermeiden, entweder durch Compensation der Capacität durch Selbstinduction, wie es Kohlrausch vorgeschlagen hat, oder indem man einen Condensator passender Capacität in den Vergleichszweig der Brücke einschaltet [2]), oder man könnte drittens — und dies wäre wohl bei der praktischen Ausführung das einfachste — die genauere Einstellung mit Schleifcontact nicht auf einem Brückendraht zwischen den Zweigen 3 und 4, sondern zwischen 1 und 2 machen, also einem Brückendraht, der zwischen Flüssigkeitswiderstand und dem Vergleichszweig geschaltet ist. Dann fiele der durch die condensatorartige Wirkung der Polarisation bewirkte „methodische" Fehler fort. Denn, wenn δ die Abweichung des Schleifcontacts von dem wahren Nullpunkt der Brücke bedeutet [3]), so wäre die Intensität J im Brückenzweig proportional

$$\delta^2 (w_3 + w_4)^2 + \frac{w_4^2}{n^2 C^2}.$$

1) M. Wien, Wied. Ann. **47.** p. 627. 1892.
2) W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. (4) **14.** p. 622. 1894.
3) M. Wien, Wied. Ann. **42.** p. 603. 1891.

Digitized by Google

Demnach würde das Maximum der Intensität für

$$\frac{\partial J}{\partial \delta} = 2\,\delta\,(w_3 + w_4)^2 = 0$$

eintreten. Das Minimum der Intensität läge demnach für alle Schwingungzahlen bei $\delta = 0$, also an der richtigen Stelle, wo $w_1\,w_4 = w_2\,w_3$ ist. Mit beliebigem Wechselstrom und Dynamometer würde man in dieser Weise durch Einstellen auf das Minimum des Ausschlages Flüssigkeitswiderstände messen können, ganz unabhängig von der Stärke der Polarisation. Nach den obigen Versuchen verhält sich jedoch die Polarisation leider nicht wie eine einfache Capacität, infolgedessen ist die Fehlerformel $1 / 2\,n^2\,C^2\,w^2$ falsch, und die eben angegebenen Mittel zum Unschädlichmachen der Polarisation führen nicht zum Ziel. Es tritt ausser einer Capacität noch eine Vermehrung des Widerstandes auf, die fest an den Electroden haftet, die durch Vergrösserung der Oberfläche der Electroden und durch Erhöhung der Schwingungszahl des Wechselstromes zwar beliebig verringert, aber auf keine Weise principiell vermieden verden kann.

Nach der Kohlrausch'schen Methode misst man statt w demnach

$$w + \varDelta w + \frac{1}{2\,n^2\,C^2\,(w + \varDelta w)}\,.$$

Da $\varDelta w$ ungefähr umgekehrt proportional n ist, so würden beide Correctionsglieder mit der Schwingungszahl und der Capacität abnehmen und zwar das letzte Glied viel schneller. Dieses wird auch seinem absoluten Werth nach kleiner, wenn der wahre Widerstand wächst. Bei der praktischen Ausführung der Kohlrausch'schen Methode wählt man die Schwingungszahl des Wechselstromes möglichst hoch, die Capacität der Electroden wird durch Platiniren erhöht, und die Widerstandsgefässe sind so eingerichtet, dass der Widerstand auch bei den bestleitenden Flüssigkeiten nicht zu klein wird ($>$ 10 Ohm). Demnach ist $1 / 2\,n^2\,C^2\,(w + \varDelta w)$ verschwindend gegen $\varDelta w$. Es ist überhaupt weniger die Capacitätswirkung der Polarisation, als die Widerstandsvermehrung, welche häufig bei Anwendung der Kohlrausch'schen Methode Schwierigkeiten verursacht.

Digitized by Google

Es mögen hier die Werthe der beiden Fehler für einen Widerstand von 10 Ohm bei einer Schwingungszahl des Wechselstromes von $N = 100$ ($n = 2\pi N = 628$) in concentrirter Kochsalzlösung für *blanke* Platinelectroden und für gut *platinirte* Platinelectroden von 10 cm^2 Fläche mit Benutzung der obigen Versuchsergebnisse berechnet werden.

Bei blanken Electroden war (p. 47) $\Delta w / cm^2 = 3{,}06$ Ohm für $N = 128$, $= 5{,}68$ Ohm für $N = 64$. Demnach dürfte für $N = 100$ $\Delta w / cm^2$ etwa 4,0 Ohm betragen. Bei 10 cm^2 Electrodenfläche 0,40 und für beide Electroden zusammen **0,8 Ohm.**

C / cm^2 war etwa $= 48$ Mf.; also C für eine Electrode von 10 $cm^2 = 480$ Mf.; demnach für die beiden — hintereinander geschalteten — Electroden $= 240$ Mf. Hieraus:

$$\frac{1}{2\,n^2\,C^2\,(w + \Delta w)} = \frac{1}{2 \,.\, 628^2 \,.\, 240^2 \,.\, 10^{-30} \,.\, 10{,}8 \,.\, 10^9} = \mathbf{2{,}1\ Ohm.}$$

Also misst man nach der Kohlrausch'schen Methode

$$w' = 10 + 0{,}8 + 2{,}1 = \mathbf{12{,}9\ Ohm.}$$

Bei platinirten Electroden ist in derselben Weise berechnet,

$$\Delta w = \frac{2 \,.\, 0{,}62}{10} = \mathbf{0{,}124\ Ohm.} \qquad C = \frac{10 \,.\, 13500}{2} = 6700.$$

$$\frac{1}{2\,n^2\,C^2\,(w + \Delta w)} = \frac{1}{2 \,.\, 628^2 \,.\, 6700^2 \,.\, 10^{-30} \,.\, 10{,}12 \,.\, 10^9} = \mathbf{0{,}0028\ Ohm.}$$

$$w' = 10 + 0{,}124 + 0{,}0028 = \mathbf{10{,}1268\ Ohm.}$$

Bei blanken Electroden sind hiernach grosse Fehler sehr wohl möglich, so z. B. auch bei der Messung des inneren Widerstandes von Elementen. Bei platinirten Electroden ist der Fehler natürlich weit geringer. Kohlrausch hat bei seinen Arbeiten platinirte Electroden benutzt, deren Polarisation etwa mit der der oben (p. 59) gemessenen übereinstimmt. Für 100 Schwingungen in der Secunde ist der Fehler etwa $= 0{,}03 - 0{,}05$ Ohm. Dieser Werth wäre also von sämmtlichen Kohlrausch'schen Messungen mit Sinusinductor und Dynamometer abzuziehen. Im allgemeinen wird er klein sein gegen den wahren Widerstand der Flüssigkeitszellen; die Correction dürfte daher nur bei gut leitenden Flüssigkeiten bis zu einigen Promille ansteigen.

Digitized by Google

Alles dieses bezieht sich nicht auf die neuere Form der Kohlrausch'schen Methode mit dem *Hörtelephon* als Messinstrument und einem Inductorium mit akustischer Unterbrechung als Stromquelle. Die Einstellung mit dem Hörtelephon geschieht dabei, wie ich in der erwähnten früheren Arbeit ausführlich nachgewiesen habe, wesentlich auf das Minimum ganz hoher Töne. Da auch Δw mit der Schwingungszahl abnimmt, bleiben die dort angestellten Betrachtungen über das Minimum im Hörtelephon bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen bestehen. Es können nur Fehler secundärer Natur auftreten. Besonders bei Anwendung eines Nernst'schen Inductoriums [1]), dessen Construction der Erzeugung hoher Töne günstig ist, tritt das Minimum der hohen Töne auch bei stärkerer Polarisation scharf hervor, ohne durch die schwachen tieferen Töne wesentlich verschlechtert zu werden. Die Einstellung geschieht auf Töne mit Schwingungszahlen bis zu etwa 10 000. Es ist klar, dass dann bei schwacher Polarisation die obigen Fehler, die beide mit der Schwingungszahl abnehmen, verschwindend klein werden müssen. [2])
Deshalb ist auch, wo es möglich war, bei den obigen Versuchen die Einstellung mit dem Hörtelephon zur Bestimmung des wahren Widerstandes benutzt.

Einfluss der Polarisation auf die Messung der Dielectricitätsconstante leitender Flüssigkeiten.

Als ich vor einigen Jahren nach der inzwischen von Nernst [3]) ausgearbeiteten Methode mit Wechselstrom, Wheatstone'scher Brücke und optischem Telephon im Brückenzweig die Dielectricitätsversuche von Wasser zu bestimmen versuchte, fand ich zu meinem Erstaunen Werthe von ca. 100—500, die

---

1) W. Nernst, l. c.

2) Hierauf beruht die in einer früheren Arbeit (Wied. Ann. **42.** p. 615. 1891), constatirte Differenz zwischen der Einstellung mit dem optischen Telephon und dem Hörtelephon. Sie betrug bei einer platinirten Electrodenfläche von ca. 5 cm² und einer Schwingungszahl von 150 in der Secunde 0,13 Ohm, was der Grössenordnung nach genau mit den obigen Versuchen übereinstimmt.

3) W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. (4) **14.** p. 622. 1894.

Digitized by Google

in hohem Grade von der Leitungsfähigkeit des benutzten Wassers und von der Schwingungszahl des Wechselstromes abhingen. Wie sogleich gezeigt werden soll, war dies eine Folge der Polarisation.

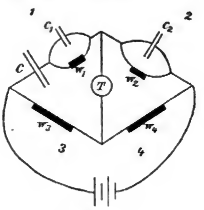


Fig. 5.

Eine Flüssigkeitszelle mit Polarisation und merklicher dielectrischer Wirkung verhält sich wie ein Widerstand w_1 mit parallel geschalteter Capacität c_1, beiden ist eine Capacität C vorgeschaltet (Fig. 5, Zweig 1). c_1 ist die dielectrische Capacität, C die Polarisationscapacität.[1]) Letztere sei vorläufig als reine Capacität (ohne Phasendifferenz) angenommen. Dann ist der Widerstandsoperator dieses Zweiges

$$a_1 = \frac{1}{i\,n\,C} + \frac{w_1}{1 + i\,n\,c_1\,w_1}$$

und der des Vergleichszweiges 2 (vgl. Fig. 5)

$$a_2 = \frac{w_2}{1 + i\,n\,c_2\,w_2} \qquad a_3 = a_4 = w_3 = w_4\,.$$

Ein Sinusstrom von n Schwingungen in 2π Secunden verschwindet im Brückenzweig, wenn

$$a_1 = a_2$$

oder

$$(1 + i\,n\,c_1\,w_1)(1 + i\,n\,c_2\,w_2) + w_1\,i\,n\,C(1 + i\,n\,c_2\,w_2) = w_2\,i\,n\,C(1 + i\,n\,c_1\,w_1).$$

Hieraus die beiden Bedingungsgleichungen:

$$c_2 = \frac{c_1}{1 + \frac{c_1}{C}}\left\{1 + \frac{1}{n^2\,c_1\,C\,w_1\,w_2}\right\}, \quad w_2 = w_1\,\frac{1 + \frac{c_1}{C}}{1 - \frac{c_2}{C}}\,.$$

1) W. Nernst (l. c. p. 654) gibt eine etwas andere schematische Darstellung, indem er den Widerstand w_1 und die Polarisationscapacität C hintereinander, beiden parallel die dielectrische Capacität c_1 schaltet. Da Leitungs- und Verschiebungsströme in demselben leitenden Dielectricum auf diese Weise verschieden behandelt werden, dürfte diese Darstellung principiell bedenklich erscheinen; praktisch führt sie, so lange c_1 / C klein ist, zu demselben Resultat.

Digitized by Google

Die zweite Gleichung enthält die eigenthümliche Thatsache, dass ein mit Wechselstrom gemessener Flüssigkeitswiderstand — ganz abgesehen von der Widerstandsvermehrung Δw — um einen constanten Factor zu gross erscheint, der bis auf Correctionsglieder unabhängig von Leitungsfähigkeit und Schwingungszahl, nur von der dielectrischen und der Polarisationscapacität abhängt. Praktische Bedeutung hat dieser Factor nicht, denn c_1 ist unter allen Umständen sehr klein gegen C, z. B. wenn zwei Nickelelectroden von 1 cm² Fläche sich in 1 mm Abstand in Wasser gegenüberstehen, so ist $c_1 = 7 \cdot 10^{-5}$ Mf. C/cm^2 war bei Nickel in concentrirter Kochsalzlösung = 17 Mf., in 2proc. = 12; nehmen wir für verdünnte Lösungen den Werth 10 an[1]), so ist für beide Electroden von 1 cm² Fläche $C = 5$ Mf., also $c/C = 1,4 \cdot 10^{-5}$.

Für platinirte Platinelectroden ist das Verhältniss natürlich noch viel kleiner.

Unter der Annahme, dass c/C gegen 1 verschwindet, erhalten wir als Bedingungsgleichungen für das Verschwinden des Sinusstromes

$$w_1 = w_2\,,\quad c_2 = c_1\left(1 + \frac{1}{n^2 c_1\, C w_2^{\,2}}\right).$$

Die oben beobachtete Widerstandsvermehrung Δw ist hier unter allen Umständen ohne Einfluss. Wenn man sie als die Wirkung eines Uebergangswiderstandes auffasst, so ist Δw immer verschwindend gegen den wahren Widerstand der Flüssigkeitszelle, denn, wie sogleich gezeigt werden soll, können mit dieser Methode nur sehr schlecht leitende Flüssigkeiten untersucht werden, oder es müssen sehr hohe Schwingungszahlen in Anwendung kommen. Im ersten Falle ist w gross, im zweiten Δw klein, weil es mit der Schwingungszahl abnimmt.

Wenn man andererseits eine Phasendifferenz als Ursache von Δw annimmt und sie in die Formeln einführt, so erhält man:

$$c_2 = c_1\left\{1 + \frac{1}{n\,C w}\left(\frac{1}{n\,c\,w} - 2\sin\psi\right)\right\}.$$

1) Dieser Werth ist als Mittelwerth in allen folgenden Berechnungen benutzt, für concentrirte Lösungen ist er zu niedrig, für starke Verdünnungen zu hoch (vgl. Bouty l. c. p. 203), da es aber hier doch nur auf die rohe Grössenordnung ankommt, dürfte er genügen.

Digitized by Google

$1/ncw$ ist aber immer gross gegen $2 \sin \psi$. Denn wenn $1/ncw$ wie $2 \sin \psi$ von der Grössenordnung 1 wäre, so würden beide von n abhängigen Glieder klein sein gegen 1, weil sie mit $1/nCw$ multiplicirt sind, und C gross ist gegen c.

Wir erhalten also als Correctionsformel bei dieser Methode

$$c_2 = c_1 \left(1 + \frac{1}{n^2 c_1 C w^2}\right).$$

Demnach ergiebt die Messung eine *zu grosse Capacität* und zwar nimmt der Fehler ab: mit der Schwingungszahl, der dielectrischen und der Polarisationscapacität, dem specifischen Widerstand und der Dicke der Flüssigkeitsschicht, ist hingegen unabhängig von ihrem Querschnitt (der Electrodenfläche).

Um einige Zahlen zu geben, so würde man bei Nickelelectroden im Abstand von 1 mm 1 Proc. Fehler erhalten: bei gutem destillirten Wasser von $\lambda = 10^{-10}$ Hg Leitungsfähigkeit für einen Wechselstrom von ca. 900 Schwingungen in der Secunde. Mit dem hohen Telephongeräusch (ca. 10 000 Schwingungen in der Secunde), worauf man z. B. bei der Nernst'schen Methode einstellt, könnte man noch Flüssigkeiten von etwas über 10^{-9} Hg Leitungsfähigkeit untersuchen. Für verdünnte Schwefelsäure bester Leitungsfähigkeit ($\lambda = 7.10^{-4}$) müsste man schon sehr schnelle Hertz'sche Schwingungen mit einer Schwingungszahl von ca. 6.10^8 in der Secunde anwenden, damit der durch die Polarisation bewirkte Fehler unter 1 Proc. bleibt, vorausgesetzt, dass die für langsame Schwingungen gültigen Zahlen auch auf die sehr schnellen übertragbar sind.

Durch Anwendung platinirter Platinelectroden lässt sich der Fehler in allen Fällen stark herabsetzen.[1]

Von Hrn. Prof. Nernst darauf aufmerksam gemacht, habe ich auch den Einfluss der Polarisation auf die *electrometrische Messungsmethode* der Dielectricitätsconstante mit alternirendem Strom berechnet, wie sie von Cohn und Arons[2], Tereschin[3], Rosa[4], Heerwagen[5]) u. A. angewandt ist.

---

1) Auch hier ist für niedrige Schwingungszahlen die Polarisation noch sehr merklich (vgl. W. C. Röntgen, Wied. Ann. **25.** p. 539. 1894).

2) Cohn u. Arons, Wied. Ann. **28.** p. 454. 1886, u. **33.** p. 13. 1888.

3) Tereschin, Wied. Ann. **36.** p. 792. 1889.

4 Rosa, Phil. Mag. **31.** p. 188. 1891.

5) Heerwagen, Wied. Ann. **48.** p. 35. 1893.

Digitized by Google

Der Ausschlag des Electrometers, gefüllt mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, ist dabei proportional dem Quadrat der Potentialdifferenz zwischen Quadranten und Nadel. Diese Potentialdifferenz setzt sich zusammen aus der, welche von der äusseren electromotorischen Kraft herrührt (V), und der, welche von der Polarisation der Electroden herrührt (v).

Der Ausschlag des Electrometers ist demnach für einen Wechselstrom der Periode T proportional

$$\int_0^T (V - v)^2 \, dt.$$

v ist $= 1/C \int J \, dt$, worin C die Polarisationscapacität und J die Stromstärke bedeuten. J ergiebt sich aus dem Widerstandsoperator des ganzen Zweiges in folgender Art. Es sei w der Widerstand des Electrometers, c seine dielectrische Capacität, so ist der Widerstandsoperator wie oben:

$$= \frac{1}{i n C} + \frac{w}{1 + i n c w} = \frac{w}{1 + n^2 c^2 w^2} - i \left(\frac{n c w^2}{1 + n^2 c^2 w^2} + \frac{1}{n C} \right) = A - i B.$$

Hiernach ist J für einen Sinusstrom

$$= \frac{V . \sin (n t + \varphi)}{\sqrt{A^2 + B^2}}$$

und

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{B}{A}.$$

Nun ist

$$v = \frac{1}{C} \int J \, dt = - \frac{V}{n C} \frac{\cos (n t + \varphi)}{\sqrt{A^2 + B^2}}.$$

Demnach der Ausschlag des Electrometers proportional:

$$\int_0^T (V - v)^2 \, dt = V^2 \int_0^T \left(\sin n t + \frac{\cos (n t + \varphi)}{n C \sqrt{A^2 + B^2}} \right)^2 dt$$

$$= V^2 \left(1 + \frac{1}{n^2 C^2 (A^2 + B^2)} - \frac{2 \sin \varphi}{n C \sqrt{A^2 + B^2}} \right).$$

Wenn wir die Polarisation als reine Capacität (ohne Phasendifferenz) auffassen, so ist

$$\sin \varphi = \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2}}$$

und der Ausschlag proportional:

Digitized by Google

$$V^2\left(1+\frac{1-2nCB}{n^2C^2(A^2+B^2)}\right).$$

Wenn wir die Werthe von A und B einsetzen und beachten, dass C gross ist gegen c, so wird der Ausschlag proportional:

$$V^2\left\{1-\frac{1+n^2w^2cC}{1+n^2w^2C^2}\right\}$$

oder merklich

$$V^2\left(1-\frac{1}{n^2w^2C^2}\right).$$

Falls man eine Phasendifferenz des Polarisationsstromes annimmt, so werden in diesem Falle die Gleichungen etwas anders. Man kann diese Phasendifferenz ψ direct für φ in obigen Ausdruck

$$V^2\left\{1+\frac{1}{n^2C^2(A^2+B^2)}-\frac{2\sin\varphi}{nC.\sqrt{A^2+B^2}}\right\}$$

einsetzen, denn ψ ist in allen praktischen Fällen viel höher als φ, sodass man φ neben ψ vernachlässigen kann. Dann ist der Ausschlag des Electrometers unter den obigen Annahmen C gross gegen c und $n^2C^2w^2$ gross gegen 1 proportional:

$$V^2\left\{1-\frac{2\sin\psi}{nCw}\right\}.$$

Bei der electrometrischen Methode erhalten wir somit folgende Ausdrücke für die durch die Polarisation bewirkten Fehler, wobei immer nur das grösste Correctionsglied berücksichtigt ist.

A) ohne Phasendifferenz $-1/n^2C^2w^2$, B) mit Phasendifferenz $-2\sin\psi/nCw$. Also ergiebt die electrometrische Methode in beiden Fällen — ob man eine Phasendifferenz des Polarisationsstromes annimmt oder nicht — eine zu kleine Dielectricitätsconstante. Bei der Brückenmethode (C) hatten wir den Fehler $+1/n^2Cc.w^2$, also eine zu grosse Dielectricitätsconstante. Das Correctionsglied ist im letzten Falle wesentlich grösser wie bei der electrometrischen Methode.

In folgender Tabelle sind für Nickelelectroden im Abstand von 1 mm die Schwingungszahlen berechnet, für welche die verschiedenen Methoden (A, B, C), bei destillirten Wasser, $^1/_{1000}$ normal NaCl und concentrirter NaCl-Lösung 1 Proc.

Digitized by Google

Fehler ergeben. Es ist dabei überall $C/\mathrm{cm}^2 = 10$ Mf. und $\Psi = 10^0$ angenommen.

λ (Hg)	*A*	*B*	*C*
10^{-10}	2,8	12	900
10^{-8}	280	1200	$9 \cdot 10^4$
$2 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^8$

Die electrometrische Methode (*A* bez. *B*) erweist sich in dieser Beziehung als der Brückenmethode (*C*) weit überlegen, und man könnte mit ihr die Dielectricitätsconstante sehr verdünnter Salzlösungen mit gewöhnlichem Wechselstrom bestimmen, wie ihn ein Inductorium mit akustischer Unterbrechung liefert. Wenn man die Electrometernadel aus platinirtem Platin herstellt, dürften die durch die Polarisation bewirkten Fehler auch bei besser leitenden Flüssigkeiten unmerklich sein.

Phys. Inst. der Univ. Würzburg, Februar 1896.

Digitized by Google

4. *Ueber den Lichtbogen zwischen Quecksilberelectroden, Amalgamen und Legirungen; von Leo Arons.*

Um Aufschluss über die Vorgänge im Volta'schen Lichtbogen zu erhalten, schien es mir wünschenswerth, ein möglichst einfaches Electrodenmaterial unter möglichst einfachen Verhältnissen zu untersuchen. Als geeignetes Material bot sich das Quecksilber dar. Wie sich weiter unten zeigen wird, erfüllten sich meine Erwartungen nicht, doch habe ich eine Reihe interessanter Beobachtungen gemacht, die ich im Folgenden mittheilen will. Nebenbei bemerke ich, dass ich gelegentlich dieser Versuche eine ausserordentlich einfache und sehr handliche Quecksilberlichtbogenlampe construirt habe, welche zuerst in den Verhandlungen der Physik. Gesellschaft zu Berlin (XI. Jahrg. p. 55) beschrieben wurde und seitdem im Handel erhältlich ist.[1])

1) E. Wiedemann (Wied. Ann. 5. p. 517. 1878) macht auf die Bedeutung des Quecksilberspectrums für optische Untersuchungen aufmerksam. Er erhielt die Hg-Linien in einem Geisslerrohr, welches neben verdünntem Wasserstoff etwas Hg enthielt; erhitzt man das Rohr während des Durchganges der Entladung, so verschwinden die H-Linien, die Hg-Linien treten hervor. Eine Quecksilberlichtbogenlampe hat Way schon im Jahre 1865 construirt (Dingler's Polytechn. Journ. **157.** p. 399. 1860 und l. c. **159.** p. 46. 1861). Bei derselben floss Hg aus einer engen Trichteröffnung in ein weiteres Gefäss mit Hg (Strahllänge etwa 2,5—6 cm). Verband man das Hg im Trichter und in der Schale mit je einem Pol einer Bunsen'schen Batterie, so entstand an Stelle des Strahles ein glänzender Lichtbogen. Um den Materialverbrauch einzuschränken, wurde der Strahl mit einem Glascylinder umgeben. Interessant ist es, welche Erwartungen man s. Z. an diese Lampe für electrische Beleuchtungszwecke knüpfte — vor Construction der selbst regulirenden Kohlenbogenlampen. Die von mir construirte Lampe, welche keinerlei Regulirung erfordert und Materialverbrauch (damit Luftverschlechterung durch Hg-Dämpfe) absolut ausschliesst, wird von Dr. R. Muencke, Berlin NW., Louisenstr. 22, geliefert. Desgleichen eine für viele Zwecke praktische Modificirung derselben durch Prof. Lummer.

Digitized by Google

1. Ich versuchte zunächst die electromotorische Gegenkraft des Hg-Bogens und den in ihm vorhandenen Leitungswiderstand zu trennen und zwar nach der Edlund'schen Methode der Spannungsmessung bei verschiedenen Längen. Hierzu diente der in Fig. 1 skizzirte Apparat. Das ∩-förmige Glasrohr *H* von ca. 1,5 cm Durchmesser hatte einen kurzen und einen langen Schenkel. Der kurze enthielt die unbewegliche Quecksilberelectrode; die Zuleitung zu derselben fand durch einen eingeschmolzenen, auch aussen von Quecksilber umgebenen Platinstift p_1 statt, wie bei der oben erwähnten Lampe. Der andere besass etwa ein Meter Länge und war unten an ein dünneres Glasrohr *g* angeschmolzen; das ∩-förmige Rohr, welches durch den Ansatz *v* an der Biegung mit der Luftpumpe communicirte, wurde in das Blechgefäss *B* eingesetzt, sodass der lange Schenkel sich in dem bei *n* in einen kleinen Ansatz von *B* eingekitteten weiten Glasrohr *G* befand, während das Fortsatzrohr *g* einen Gummistopfen durchsetzte, der das Rohr *G* verschloss. *B* und *G* dienten dazu, die ganze Strecke, über welche der Lichtbogen sich ausdehnen sollte, durch Wasser kühlen zu können. Nachdem H in den Kühlapparat eingesetzt ist, wird *g* nach oben gebogen und mittels Gummischlauch mit dem **T**-Stück *T* verbunden, welches, in der Mitte kugelförmig erweitert, am Ende *h* einen Glashahn trägt; an das **T**-Stück schliesst sich weiter ein langer Gummischlauch, der am anderen Ende in das Glasgefäss *Q* mündet. *Q* wird mit Quecksilber gefüllt, in dasselbe taucht ein Platindraht p_2 als Stromzuführung. Durch die Biegung von *g* ist erreicht, dass Luftblasen, welche durch den Schlauch eindringen, nicht nach *H* gelangen können; sie sammeln sich in *T* und können, wenn der Quetschhahn *q* geschlossen wird, mittels Heben von *Q* durch *h* entfernt werden. Bei geschlossenem *h* und geöffnetem *q* kann leicht die einmalige Füllung des kurzen Schenkels von *H* vorgenommen und dann das Niveau im langen nach Belieben regulirt werden.

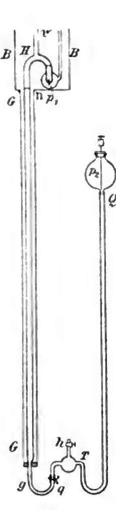


Fig. 1.

Digitized by Google

Das Wasserreservoir *B* umschloss das Lichtbogenrohr sehr eng, sodass das Wasser in *B* und *G* bald ins Kochen gerieth; erst dann liessen sich zuverlässige Beobachtungen bei langem Bogen machen. Als Stromquelle diente die Leitung der städtischen Electricitätswerke mit 105—110 Volt. Hierbei ergab sich folgendes:

a) Zwischen 5 und 9 Amp. ist das Gefälle zwischen den Electroden bei ruhigem Bogen von der Stromintensität unabhängig; je länger der Bogen wird, desto weniger darf man sich der unteren Grenze der Stromintensität nähern, ohne ein plötzliches Verlöschen befürchten zu müssen.

b) Geht man bei brennendem Bogen mit der beweglichen Electrode langsam herab, so kann man den bis zum unteren Rand des Blechgefässes bereits über 10 cm langen Bogen noch bequem um 60 cm verlängern, wenn gleichzeitig durch passendes Ausschalten von Widerstand die Stromintensität genügend hoch gehalten wird. Der Anblick der langen Lichtsäule ist prächtig und eignet sich sehr zur Demonstration; für diesen Zweck hätte man das Gefäss *B* aus Glas zu wählen, sodass der ganze $^3/_4$ m lange Bogen überblickt werden kann. Wurde die Stromstärke auf 6,5—6,6 Amp. gehalten, so ergab sich:

		Δ
Bei kürzestem Bogen (bewegliche Electrode am unteren Rand des Blechgefässes)	21,3 Volt	
		13,3
Bei Verlängerung um 20 cm	34,6	
		13,6
" " " 40	48,2	
		13,4
" " " 60	61,6	

Einer Verlängerung um 60 cm entspricht eine Spannungszunahme von 40,3 Volt; auf je 1 cm Bogenlänge entfällt eine Spannung von 0,67 Volt. Diese Zahl ist auffallend klein; in guter Uebereinstimmung geben Luggin[1]) und Lecher[2]) folgende Werthe für die Spannungszunahme pro 1 mm bei verschiedenen Electroden an:

	C	Pt	Fe
Mittelwerth:	4,3 Volt	4,1 Volt	4,8 Volt

1) Luggin, Wien. Ber. **96.** (2) p. 759. 1887.
2) Lecher, Wied. Ann. **33.** p. 625 ff. 1888.

Digitized by Google

Die Zahlen, bei vergleichbaren Stromstärken erhalten, sind etwa 70mal grösser, als die für Hg beobachteten. Freilich dürften sich im Vacuum, wo die Electrodendämpfe nicht durch zuströmende kalte Gase beträchtlich gekühlt werden, wesentlich andere Verhältnisse ergeben. So beschreibt Stenger[1]) bei Kohlenelectroden eine, wenn auch nur momentane, so doch periodisch wiederkehrende Verlängerung des Bogens bis auf 3 cm. Dieselbe war freilich durch Druckzunahme in dem anfänglich evacuirten Raume bedingt; aber die Plötzlichkeit der Erscheinung deutet auf ein explosionsartiges Hervorbrechen stark erhitzter, wohl dissociirter Gase hin, die ebenso schnell sich wieder condensiren und hierbei gewiss keine Abkühlung der Bogengase herbeiführen. In der Stenger'schen Arbeit fehlt nun eine Angabe über die electromotorische Kraft der Stromquelle; meiner Erinnerung nach lieferte die damals benutzte Gramme'sche Maschine höchstens 65 Volt. Rechnen wir selbst diesen ganzen Betrag auf das Gefälle im Bogen, so erhalten wir höchstens 2,2 Volt für das Millimeter, eine Zahl, die, obwohl nur eine gewiss recht hohe obere Grenze, doch nur halb so gross ist, als die von Luggin und Lecher gefundenen.[2])

Unser Werth von 0,67 Volt pro Centimeter ist aber noch auffälliger, wenn wir uns erinnern, dass J. J. Thomson[3]) für stark erhitzten Hg-Dampf ein kaum wahrnehmbares Leitungsvermögen angiebt. Freilich befindet sich der Hg-Dampf im Lichtbogen sicher auf einer viel höheren Temperatur (vgl. u.), möglicherweise trotz seiner aus gastheoretischen Ueberlegung

---

1) Stenger, Wied. Ann. **25**. p. 41. 1885.

2) In der citirten Arbeit macht Lecher übrigens eine weitere Mittheilung, wonach er in dem 2,5 mm langen Bogen mit einer Kohlensonde kein Potentialgefälle nachweisen konnte. In Berührung mit der Kathode zeigte die Sonde ein Potential von 46 Volt an, entsprechend der ganzen Potentialdifferenz des Bogens, dessen Anode zur Erde abgeleitet war; von der Kathode entfernt aber zeigte die Sonde, durch die ganze Länge des Bogens geführt, dauernd das Potential 36. Aber Lecher selbst hegt Bedenken gegen seinen Versuch und hält das Resultat nur für provisorisch.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **29**. p. 358 u. 441. 1890; Quecksilderdampf gab nur eine „very small deflexion indeed; much smaller even then air".

Digitized by Google

erschlossenen Einatomigkeit[1]) in einem anderen Dissociationszustande, als bei einfacher Erwärmung. In der That gibt Grove[2]) folgende Reihenfolge der Metalle, bei welcher die zuerst genannten den längsten und hellsten Lichtbogen liefern: K, Na, Zn, Hg, Fe, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Pt. Da in dem Lichtbogen im Vacuumrohr das Hg sich als guter Leiter zeigt, könnte man annehmen, dass sich mit demselben eine Idee ausführen lässt, die Hittorf[3]) für den Kaliumdampf ausgesprochen hat, dass nämlich „eine genaue Zurückführung seines Widerstandes auf die üblichen Einheiten keine Schwierigkeiten bieten wird, sobald eine Methode, ihn von bestimmter constanter Beschaffenheit zu erhalten, gefunden ist".

In der That könnte man hier sagen: Bei einer Stromstärke von 6,5 Amp. zeigte der Hg-Dampf, welcher ein Rohr von 1,5 cm Durchmesser erfüllte, auf eine Länge von 1 cm ein Potentialgefälle von 0,67 Volt; sein specifischer Widerstand s bezogen auf Quecksilber von 0^0 berechnet sich demnach aus

$$\frac{0{,}01}{7{,}5^2\,\pi}\,s = \frac{0{,}67}{6{,}5}$$

zu ca. 1800, mithin das Leitvermögen $k = 6\,.\,10^{-4}$, das wäre etwa achtmal so gross als dasjenige der bestleitenden Schwefelsäurelösung. Aber diese Rechnung ist völlig unzulässig. Zunächst ist schon oben darauf hingewiesen, dass die Spannung in ziemlich weiten Grenzen von der Stromintensität unabhängig ist, dass also jedenfalls innerhalb derselben der „Widerstand" umgekehrt proportional der Stromintensität ist, wie es Hittorf und spätere Forscher für die verdünnten Gase in Geissler'schen Röhren gefunden haben. Es scheint, als ob auch hier, ganz im Sinne des Hertz'schen[4]) Modells, jede den Gasraum durchsetzende Electricitätsmenge sich ihre eigene Bahn schüfe — vermuthlich durch geeignete Dissociation bisher noch nicht in Anspruch genommener oder gar von ihr erst erzeugter

---

1) L. Boltzmann (Wied. Ann. **13.** p. 544. 1881) erinnert, „dass schon wegen der Gasspectra die Atome, z. B. die Hg-Atome, keine wirklichen materiellen Punkte sein können, sondern noch weiter zusammengesetzt sein müssen."

2) Grove, Phil. Mag. (3) **16.** p. 480. 1840.

3) Hittorf, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 438. 1874.

4) Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 797. 1883.

Digitized by Google

Gasmassen. Weiter ist aber die oben gegebene Zahl für die Spannungszunahme pro Centimeter durchaus nicht besonders charakteristisch. Es lassen sich je nach den Umständen auch andere erhalten.

2. Die zuletzt angeführte Erscheinung hat ihren Grund in der, wie sich weiter unten zeigen wird, sehr hohen Temperatur, welche der leitende Dampf besitzt, in Verbindung mit der geringen Wärmecapacität der kleinen in Betracht kommenden Mengen, die durch die Temperatur der Umgebung bedeutend beeinflusst wird. Ich führte schon an, dass die Messungen in dem bisher besprochenen Apparat erst dann gleichmässige Resultate lieferten, als die ganze umgebende Wassermenge beständig kochte, also ein stationärer Zustand erreicht war. Ich habe versucht, auch für andere Verhältnisse Zahlen zu erhalten. Zu diesem Zweck dienten ähnliche Apparate, wie der in Fig. 1 skizzirte, bei denen aber der längere Schenkel nur etwa 15 cm maass und der ganze Apparat bis zu dem Ansatzrohr g, das entsprechend verlängert war, sich in einer geräumigen, mit Wasser von verschiedener Temperatur gefüllten Glasglocke befand.

Der erste dieser Apparate hatte den gleichen Querschnitt wie vorher (1,5 cm Durchmesser); in denselben waren zwei Platinsonden eingeführt (Drahtdicke 1 mm), welche voneinander um 4 cm abstanden. Für das Gefälle pro 10 cm ergab sich zunächst, ohne Zuhülfenahme der Sonden, der Werth von 9,4 Volt bei 20—30° und von 8,9 Volt bei 40—50° Temperatur des Wasserbades; die Versuche wurden nicht ausgedehnt, da sie recht schwankende Resultate gaben; die Temperatur des Bades änderte sich fortwährend. Zwischen den Sonden wurden noch bedeutend schwankendere Werthe erhalten; als Mittelwerth bei 40—50° ergab sich etwa 3 Volt pro 4 cm, also ca. 0,75 Volt pro Centimeter. Sehr constante Werthe dagegen lieferten die Messungen zwischen einer Sonde und einer etwa 1 cm entfernten Quecksilberelectrode; die Werthe betrugen zwischen Sonde und Anode 8,2 Volt, zwischen Sonde und Kathode 6,2 Volt, also nach Abzug der 0,75 Volt für das Gefälle in der Strombahn etwa

7,4 Volt an der Anode
5,4 „ „ „ Kathode

Digitized by Google

Dieses Resultat steht mit den am Kohlenbogen ermittelten in Einklang, insofern z. B. Luggin[1]) auch zwischen Bogenanfang und Anode mittels Sonde eine grössere Spannung fand, als zwischen Bogenende und Kathode; freilich liegen die bei Stromstärken zwischen 3 und 20 Amp. gemessenen Werthe erheblich weiter auseinander; sie sind entsprechend 33,7 und 8,7 Volt. Lecher gibt (l. c.) für dieselben Grössen die Werthe 36 und 10 Volt an. Dagegen bemerkt er (l. c. p. 630), dass er bei Platin, Eisen, Silber oder Kupfer keine einseitige Potentialdifferenz gefunden habe wie im Kohlenbogen. „Das Potential des inneren Lichtbogens liegt ziemlich in der Mitte zwischen den Potentialen der beiden Electroden.“ Das Quecksilber würde sich hiernach auch von den übrigen Metallen kaum merklich unterscheiden.

Die Feststellung dieser Thatsache hat eine gewisse Bedeutung.

Bei der Glimmentladung findet sich das höhere Gefälle an der Kathode, bei der Bogenentladung an der Anode.[2]) Die Glimmentladung beobachten wir in den Gasen, die Bogenentladung in Metalldämpfen. Nur im Quecksilberdampf sind bisher beide Entladungsformen beobachtet worden. E. Wiedemann[3]) bemerkt, „dass das Quecksilber sich leichter mit der positiven Electricität ladet, als mit der negativen“. Und Warburg[4]) findet im Quecksilberdampf bei Glimmentladung ein Kathodengefälle von der gleichen Grössenordnung wie im Stickstoff. Es zeigt sich, dass der Gegensatz zwischen dem Verhalten der Anode und Kathode nur von der Entladungsform, nicht von dem Material der Gas- bez. Dampfstrecke abhängt. Zu bemerken ist allerdings, dass Hittorf[5]) gezeigt hat, dass bei höheren Drucken auch im Stickstoff die Anode heisser wird als die Kathode, ohne dass von einer Bogenentladung

1) Luggin, Beibl. 15. p. 662. 1891.

2) Dementsprechend ist bei dieser auch die Wärmeentwickelung an der Anode grösser, selbstverständlich auch beim Quecksilberbogen; die gegentheilige Bemerkung in meiner früheren Mittheilung (l. c.) ist irrthümlich.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 524. 1878.

4) Warburg, Wied. Ann. 40. p. 10. 1890.

5) Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 101. 1884.

Digitized by Google

gesprochen werden kann. Ich habe eine grosse Anzahl von Versuchen mit evacuirbaren Gefässen gemacht, in welchen einer festen Stahlelectrode eine bewegliche Quecksilberelectrode gegenüberstand; hierbei ist es leicht, bei genügend hohen Spannungen und gleichzeitig genügend starker Electricitätszufuhr alle Uebergänge von Glimmentladung in Gasen zu solchen in Hg-Dampf und weiter in bogenartige Entladungen verschiedenster Form herbeizuführen. Eine Besprechung dieser Versuche behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

Ob die Messungen dadurch beeinflusst sind, dass bei meinen Versuchen die Sonde aus einem andern Material (Pt) bestand, als die Electrode (Hg), vermag ich nicht zu entscheiden; die Summe der Werthe, 12,8 Volt, für die gesammte „electromotorische Gegenkraft" stimmt ausgezeichnet mit meinen gesammten sonstigen Messungen; in dieser Summe kann aber die Fälschung der einzelnen Werthe aufgehoben sein.

Dass die Messungen zwischen Sonde und Electrode so gut untereinander übereinstimmende Werthe liefern, erkläre ich mir dadurch, dass unmittelbar über den grossen Electroden die Verhältnisse des Dampfes von äusseren Einflüssen ziemlich unabhängig sind. Daher rührt es wohl auch, dass die Spannung an den Lampenelectroden, die nur sehr wenig voneinander entfernt sind, von der Temperatur des Wasserbades unabhängig ist. So fand ich bei einer Lampe

Temp. des Bades	25°	70°	100° (dauernd kochend)
Stromstärke	Spannung in Volt		
6,3 Amp.	15,1	14,9	15,1
5,3	15,5	15,1	15,1
4	15,7	15,7	15,1
6,3	15,2	15,0	15,5
Mittel	15,4	15,2	15,2

Freilich fällt bei dem kurzen Abstand auch der Spannungsverlust auf der Bogenlänge gegenüber den Potentialsprüngen an den Electroden (Summe 12,8 Volt) nur wenig ins Gewicht.

Bei einem zweiten Apparat hatte der längere Schenkel (15 cm lang) einen Durchmesser von 3 cm im Lichten. Hier

Digitized by Google

fand ich aus Verschiebung der beweglichen Electrode um 10 cm für das Gefälle pro 1 cm folgende Werthe:

Temp. des Wasserbades	20—30°	60—70°	80—90°
Spannungsverlust pro 1 cm	0,65	0,44	0,36

Auch hier zeigt sich die Abnahme des Spannungsverlustes auf der Bogenstrecke bei wachsender Temperatur der Umgebung. Die bedeutend niedrigeren Werthe erkläre ich mir dadurch, dass in der Rohraxe und ihrer nächsten Umgebung eine höhere Temperatur herrschen konnte als in dem weniger weiten Rohr der früheren Versuche. Die Gegenprobe mit einer bedeutend engeren Röhre schlug fehl; der längere Schenkel besass jetzt nur einen lichten Durchmesser von 0,75 cm. Eine einzige Messung ergab bei einer Verschiebung von 7 cm bei etwa 4 Amp. einen Spannungsverlust von 16,8 Volt, also 2,4 Volt pro 1 cm; bei der Steigerung der Stromstärke auf 5,5 Amp. verlöschte die Lampe. An der Anode hatte sich ein feines Loch im Glas gebildet, durch welches Wasser eindrang. Da schon frühere Versuche mit engen Röhren stets zu Misserfolgen geführt hatten (vergl. auch die Mittheilung über die Lampe), wurden dieselben nicht fortgesetzt. Ich habe noch eine grosse Reihe von Versuchen mit verschieden gestalteten Röhren angestellt; ich verzichte auf ihre Beschreibung, da sie zwar manchen hübschen Anblick, aber wenig neue Belehrung bieten. Nur einer Erscheinung in dem beschriebenen Rohr mit weitem Schenkel (3 cm Durchmesser) will ich noch gedenken. Bei Zimmertemperatur des Bades zeigten sich selbst noch bei ca. 7 Amp. Stromstärke zwei etwas verschiedene Entladungsformen. War nämlich die Anode im weiten Schenkel, so bildeten sich auf ihr im Normalzustand eine Anzahl sehr hellleuchtender Stellen, die meist bald in der Mitte zu einer hellleuchtenden, etwas gewölbten Scheibe zusammenflossen, wie bei höheren Temperaturen, das ganze Rohr erstrahlte dann in dem gewöhnlichen intensiven Licht. Zu Beginn des Versuches stellte sich dagegen bisweilen eine Entladung ein, bei der keine Stelle der Anode das intensive grünlichweisse Licht ausstrahlte, bei der vielmehr ein mattgraues, die ganze Röhre gleichmässig füllendes Licht unmittelbar von der ganzen Anoden-

Digitized by Google

fläche ausging. Bei dieser Entladung waren die rothen Linien des Hg-Spectrums besonders gut wahrnehmbar; gleichzeitig erhielt man eine etwas grössere Spannungsdifferenz, welche bei der grossen verfügbaren electromotorischen Kraft (105 bis 110 Volt) aber eine nennenswerthe Aenderung der Stromintensität nicht hervorrief. So beobachtete ich bei etwa 6,5 Amp.

	1	2	3	4
Spannung bei kurzem Bogen	17,9 Volt	17,7 Volt	17,4 Volt	18,0 Volt
Spannung bei um 10 cm verlängerten Bogen	26,0	24,1	23,8	24,6
Spannungsverlust auf 10 cm	8,1	6,4	6,4	6,6

Zwischen 1 und 2 ging die zuletzt beschriebene Entladungserscheinung in die normale über. Die erstere entspricht einer tieferen Temperatur der Anode, während im Kohlenbogen durch Kühlung der Electroden eine Abnahme der Spannung erzielt wird.[1])

Zum Schluss dieses Abschnittes, in welchem gezeigt werden sollte, weshalb wir von einem eigentlichen Widerstand, im Ohm'schen Sinne, beim Quecksilberlichtbogen nicht sprechen können, sei vorläufig noch bemerkt, dass die Entladung sich als discontinuirlich erweist, wie Lecher (l. c.) es für Fe und Pt nachgewiesen hat.

3. Die Temperatur erreicht, wie schon oben angedeutet wurde, im Quecksilberlichtbogen eine ausserordentliche Höhe. Zu meinem Erstaunen sah ich, dass in dem beschriebenen Sondenrohr die Platindrähte, welche ursprünglich das ganze Rohr senkrecht zur Axe durchsetzt hatten, bis an die Rohraxe je zu einer kleinen Kugel zusammengeschmolzen waren. Ich vermuthete zunächst, dass sich ein Platinamalgam gebildet hätte. Aber bei stärkstem Glühen der Kügelchen auf einer Chamotteplatte, das schliesslich bis zum Schmelzen[2]) mittelst

1) Lecher, Wied. Ann. **33.** p. 625. 1888. Die mit Metallen angestellten Versuche gaben keine entscheidenden Resultate.

2) Bei einer so kleinen geschmolzenen Platinmasse (0,148 g) beobachtete man im Augenblick des Erstarrens ein plötzliches kurzes, sehr helles Aufleuchten des Platins, vermuthlich in Folge der freiwerdenden Schmelzwärme. Bei den Versuchen, das schmelzende Platin zur Herstellung einer Lichteinheit zu verwerthen, sind ähnliche Beobachtungen nicht gemacht worden.

Digitized by Google

des Knallgasgebläses fortgesetzt wurde, konnte nicht der geringste Gewichtsverlust wahrgenommen werden.

Um einigen Aufschluss über die Temperaturverhältnisse im Hg-Lichtbogen zu erhalten, verlängerte ich den 15 cm langen Schenkel des oben (S. 78) beschriebenen Rohres von 1,5 cm Durchmesser nach oben um ein beträchtliches Stück (Fig. 2). In die Kuppe *k* war ein Platindraht eingeschmolzen, welcher im Innern ein Thermometer trug, dessen Gefäss sich etwa 5 cm unterhalb der Biegung befand.[1])

Das Thermometer war eines der im Handel erhältlichen für sehr hohe Temperaturen bestimmten. Es ist nach Angabe des Fabrikanten aus Jenenser Glas Nr. 59^{III} hergestellt (dieses Glas erweicht erst bei Temperaturen über 600°), und über dem Quecksilber mit trockner Kohlensäure von 20 Atmosphärendruck (bei welcher Temperatur?) gefüllt. Die Theilung von 5 zu 5° erstreckte sich von 100 bis 550°, unterhalb 100° ist die Capillare etwas erweitert. Temperaturablesungen wurden gemacht, a) wenn das Thermometergefäss völlig von einer Electrode umschlossen war, b) wenn es eine der Electroden eben an der Oberfläche berührte, c) wenn es sich etwa 0,5 mm, und d) wenn es sich etwa 5 cm über einer Electrode befand. Durch Wechsel der Stromrichtung und Reguliren des Niveaus im Thermometerschenkel konnten alle Beobachtungen bei unveränderter Stellung des Thermometers im Glasrohr gemacht werden. Die Temperatur des umgebenden Wasserbades betrug 60—70° C.

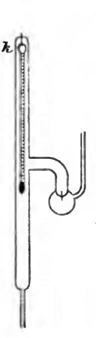


Fig. 2.

Stromstärke	In	an	0,5 mm über	5 cm über	In	an	0,5 mm über	5 cm über
	der Anode				der Kathode			
	a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*
4 Amp.	<100°	285	—	400	<100°	270	—	375
5,5 Amp.	<100	345	515	{465 470	<100	—	380	430

1) Thermometer im Geisslerrohre kommen schon bei E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 775. 1883 u. Hittorff, Wied. Ann. **21.** p. 128. 1884 vor; Gradangaben werden von beiden Autoren nicht gemacht.

Digitized by Google

Nach Ausführung dieser Bestimmungen sprang das Thermometer, als es durch Berührung mit der Anode plötzlich zu schnell abgekühlt wurde; ich hielt es nicht für nöthig, die Versuche mit einem neuen Apparat zu wiederholen. Es wird völlig von dem Messapparat abhängen, welche Temperatur man abliest. Der Umstand, dass die Platinsonden (S. 82) bis zur Mitte des Rohres zusammengeschmolzen waren, beweist, dass die Energie des die Entladung führenden Hg-Dampfes in der Rohraxe[1]) so gross ist, dass ein dünner Platindraht dort zum Schmelzen gebracht werden kann.

Dagegen werden die Wände des Glasrohres selbst ohne Wasserkühlung nicht sehr hoch erhitzt, es muss also von der Rohraxe zur Wandung ein ausserordentlich starkes Temperaturgefälle stattfinden. Ueber die Temperaturvertheilung in verticaler Richtung geben die Thermometerangaben genügende Auskunft. Die höchste Temperatur herrscht unmittelbar über der Anode, von hier aus nimmt sie gegen die Kathode hin nicht allzuschnell ab. Das Quecksilber wenige Millimeter unterhalb sowohl der Kathode als auch der Anode hat eine sehr niedrige Temperatur, wohl bestimmt durch die Temperatur des Bades; ja die blosse Berührung des Thermometergefässes mit der flüssigen Electrodensubstanz genügt, um selbst unmittelbar an der Anode die Angabe des Thermometers unter diejenige im Bogen (*d*) herunterzudrücken.

Die hohe Temperatur im Lichtbogen zwischen Electroden aus einem Material, dessen Siedepunkt so tief liegt, ist keine ganz neue Erscheinung. So bemerkt Violle[2]), dass in einem Lichtbogen zwischen Zn-Electroden ein dünner Kohlenstab erst dünner und dünner wird und schliesslich, auf einen Faden reducirt, hellweiss glänzt. Er hebt ausdrücklich hervor, dass also die Temperatur, welche der Kohlefaden im Bogen annimmt, bedeutend höher sei, als der Siedepunkt des Zinks (930°). Dass das Thermometer verhältnissmässig niedere Temperaturen angiebt, liegt an der geringen Wärmecapacität des ausserordentlich verdünnten Dampfes. Uebrigens führen auch die

1) Ich nehme an, dass der Draht, in der Rohraxe am stärksten erhitzt, sich zuerst senkrecht nach unten bog und dann zusammenschmolz.

2) Violle, Compt. rend. **119.** p. 949. 1894.

Digitized by Google

von Warburg[1]) kürzlich entwickelten Formeln für die Temperatur der leuchtenden Gase in Geissler'schen Röhren zu Werthen, die mit den Erscheinungen nicht in Widerspruch stehen. Warburg findet für die Temperatur der inneren Gefässwand, wenn diejenige der äusseren gleich Null gesetzt wird.

a) $$u_1 = 0{,}0378 \frac{v\,i}{k'} \frac{\varrho}{R}$$

und für die Rohraxe

b) $$u_0 = u_1 + 0{,}0189 \frac{v\,i}{k},$$

wobei R den Radius, ϱ die Glasdicke des Rohres, v den Potentialgradienten (Gefälle in Volt / pro cm), i die Stromintensität in Ampères, k' und k das Wärmeleitungsvermögen bezogen auf cm gr sec und 1° Celsius im Glase und im Gas bedeutet; bei Ableitung von b) ist von der Abhängigkeit des k von der Temperatur abgesehen. Die genauere Warburg'sche Formel (l. c. 9a p. 267) kann ohne weiteres nicht verwendet werden, da für den Quecksilberdampf k nur für eine Temperatur (ca. 200°) von Schleiermacher[2]) gemessen worden ist. Für Drucke von 3—10 mm fand Schleiermacher unabhängig vom Druck $0{,}0_4 1846$ bei 203°. Nehmen wir zur Brechung $k = 0{,}0_4 185$, $k' = 0{,}00163$, so ergiebt sich für das oben beschriebene Rohr

$$(R = 0{,}75 \text{ cm } \varrho = 0{,}1 \text{ cm}) \text{ und } v = 0{,}75 \text{ Volt bei 6 Amp.,}$$
$$u_1 = 14^0, \; u_0 = 4600^0 \text{ ca.}$$ [3])

1) Warburg, Wied. Ann. **54.** p. 265. 1895.

2) Schleiermacher, Wied. Ann. **36.** p. 346. 1889.

3) Ich habe die Rechnung auch so ausgeführt, dass für k eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur angenommen wird. Zu dem Zwecke setzte ich in der Formel $k_0 = (1 + \alpha\, t)$ $\alpha = 0{,}002$, also von der Grössenordnung des für die einfachen Gase gefundenen Werthes (Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen p. 374. 1894). Für die Aussenwand setzte ich 60° und erhielt für die Temperatur in der Rohraxe nunmehr 2460°. Natürlich darf in unserm Falle nicht mit der Formel (9a) von Warburg (l. c.) gerechnet werden, da die Reihe nicht mehr convergirt; benutzt wurde die Formel (7), welche (l. c. p. 267) durch einen Druckfehler entstellt ist; sie lautet

$$u = \frac{\sqrt{1 + 2\,\alpha\,(u) + \alpha^2 u_1^2} - 1}{\alpha}.$$

Digitized by Google

Es finden sich also für die innere Röhrenwand Temperaturen, die nur wenig oberhalb derjenigen der äusseren liegen, obgleich für die Rohraxe ausserordentlich hohe Werthe berechnet werden. Ausser dem Umstand, dass die Abhängigkeit von k von der Temperatur vernachlässigt, der Werth für u_0 also von vornherein höchstens als der Grössenordnung nach dem wahren entsprechend anzusehen ist, lässt das Ergebniss darauf schliessen, dass die Voraussetzung der Warburg'schen Rechnung — gleiche Stromdichte im Querschnitt des Rohres — in unserem Fall nicht erfüllt ist.[1]) Ferner trifft die Voraussetzung, welche Warburg für N und H macht, dass nämlich „das Gas durch den electrischen Strom nicht verändert wird, falls man durch Wärmeentziehung die Temperatur des Gases constant hält", für die betrachteten Vorgänge im Quecksilberdampf kaum zu.

4. Sehr auffällig erscheint es auf den ersten Blick, dass trotz des gewaltigen Temperaturunterschiedes zwischen dem Innern des Gases und der inneren Röhrenwand, die nur sehr wenig von der Temperatur der Umgebung verschieden zu sein scheint, verhältnissmässig geringe Temperaturunterschiede des Wasserbades (vgl. p. 78 u. 81) die Grösse des Gradienten so erheblich beeinflussen. Wir haben aber zu berücksichtigen, dass wir es in unserem Falle mit einem gesättigten Dampf zu thun haben, welcher beständig in Berührung mit seiner Flüssigkeit steht; im Gegensatz zu dem Verhalten der Entladung in verdünnten Gasen wie N und H, spielt deshalb jede Temperaturerhöhung beim Quecksilberdampf eine bedeutende Rolle. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, schloss ich die oben erwähnte Quecksilberlampe in einen doppelwandigen Heizkasten ein, der durch Glimmerfenster die Vorgänge im Innern beobachten liess. Unmittelbar neben dem Glasrohr, in welchem der Bogen entstand, befand sich die Kugel eines Thermometers. Bei den gewöhnlich für die Lampe benutzten Strömen konnte die

1) Darauf weist auch der Umstand hin, dass der Gradient mit dem Rohrdurchmesser sehr stark veränderlich ist, während er sich bei der Glimmentladung nach Herz (Wied. Ann. 54. p. 263. 1895) viel weniger stark ändert; bei dieser findet Warburg (l. c.) viel geringere Temperaturunterschiede im ganzen Rohrquerschnitt.

Digitized by Google

Temperatur nicht weit getrieben werden, ohne zur Zerstörung der Lampe zu führen; die Zerstörung ging mit der grössten Regelmässigkeit so vor sich, dass genau an der Stelle, wo ein auf der Anode im Mittelpunkte errichtetes Loth die Glaswand traf, eine Erweichung des Glases eintrat, bis durch ein feines Loch die Luft hineinblies, wodurch der Bogen sofort verlosch. Selbst bei ca. 3 Amp. las ich im Augenblick des Verlöschens eine äussere Temperatur von nur 165° ab; die Electrodenspannung war von 15 Volt auf etwa 24 gestiegen. Die Spannung des Hg-Dampfes beträgt bei dieser Temperatur etwa 5 mm; der Quecksilberdampf scheint sich, soweit er nicht an der Leitung betheiligt ist, wie ein anderes Gas zu verhalten; er verengt die Bahn des Bogens und gibt so Veranlassung zu einer viel stärkeren Erhitzung. Eine ganz ähnliche Beobachtung beschrieb ich in meiner früheren Mittheilung; war in der Lampe H von etwa 5 mm enthalten, so ging sie durch übermässige Erhitzung zu Grunde. Ich glaube zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass nur ein Theil des bei höherer Temperatur entwickelten Hg-Dampfes an der Leitung betheiligt ist und dass dieser Theil eine vom gewöhnlichen Hg-Dampf wesentlich verschiedene Constitution besitzt. [1]) Beachtenswerth ist hierbei, dass, soweit die Messungen reichen (800°), der Hg-Dampf keine Unregelmässigkeit der Dampfsdichte zeigt; die Veränderung bei Stromdurchgang dürfte demnach auf einer electrischen Dissociation beruhen. [2])

Zu höheren Temperaturen kann man vorgeben, wenn man

---

1) Auch O. Lehmann beobachtet, dass Quecksilberdämfe an dem in einem Recipienten übergehenden Lichtbogen zwischen Eisenelectroden eine starke Contraction bewirken. Wied. Ann. **55**. p. 371. 1895.

2) Warburg, der im Hg-Dampf ein Kathodengefälle von ähnlicher Grösse, wie in N und H fand, schliesst umgekehrt: „Da aber das grosse Kathodengefälle auch in dem einatomigen Quecksilberdampf stattfindet, so müsste man eine Dissociation höherer Ordnung annehmen, bei welcher ein sogenanntes Gasatom in weitere Bestandtheile zerfiele. So lange diese Annahme nicht durch weitere Thatsachen gestützt ist, kann die Dissociationshypothese zur Erklärung des Kathodengefälles als hinreichend begründet nicht betrachtet werden.“ Ich erinnere demgegenüber an den auf p. 77 (Anm. 1) citirten Ausspruch von Boltzmann.

Digitized by Google

die Stromstärke möglichst niedrig hält; in der früheren Mittheilung gab ich an, dass man nach längerem Brennen der Lampe mit starkem Strom auch Stromstärken unterhalb eines Ampère erhalten könne. Bei Temperaturen von 200° etwa im Heizkasten brannte eine Lampe mit 0,8 Amp. bei 20 Volt Electrodenspannung; der Bogen war sehr schmal, setzte an einem festen Punkte der Anode an, während das andere Ende auf der Kathode umherirrte, wie das auch bei starken Strömen beobachtet wird; mit steigender Temperatur wuchs die Spannung an den Electroden; sie betrug bei 275° 35 Volt, die Stromstärke war auf 0,6 Amp. gesunken; bei 285° wurden die Werthe sehr schwankend; ich erhielt 0,5 Amp. bei etwa 40 Volt; bei 292° verlöschte der Bogen, nachdem er sich ganz plötzlich in seiner Mitte von der Glaswand abgehoben hatte; diese Erscheinung war ganz regelmässig. Kühlte sich der Apparat ab, so liess sich erst bei 285° wieder der Bogen durch Ausschütteln herstellen; die Spannung nahm nun regelmässig ab, bis sie bei 140° noch 19 Volt betrug.

Interessantere Ergebnisse erhielt ich, als ich die Lampe im Heizkasten mit höheren Spannungen betrieb. Als Stromquelle diente ein Gleichstromtransformator, welcher die Spannung der Centrale von 100 Volt auf 700 Volt etwa transformirte, und Stromstärken bis zu 0,8 Amp. liefern konnte. In den Stromkreis konnten als Widerstände 8 oder 16 Glühlampen (100 Volt, 16 Kerzen) oder verschieden lange Säulen einer Jodcadmiumlösung in Amylalkohol (Widerstand pro Centimeter etwa 5000 Ohm) aufgenommen werden. Die Erscheinungen verliefen sehr regelmässig; ich begnüge mich mit der Beschreibung einer Versuchsreihe, bei welcher 16 Glühlampen als Widerstand aufgenommen waren. Bei gewöhnlicher Temperatur liess sich selbst durch den Funken, welcher beim Neigen und Aufrichten des Apparates zwischen den in Contact gewesenen Hg-Electroden bildet (Vorcontact), keine Entladung einleiten. Erst oberhalb 180° tritt plötzlich eine Glimmentladung ein, welche anfangs von der Anode in dünnem graugrünlichen Band ausgeht und senkrecht über der Kathode an der Glaswand bei F (Fig. 3) endet ($i = 0,1$ Milliamp. ca.); mit steigender Temperatur bedeckt sich die Anode mit einer grünlichen Lichthaut, auch die bisher dunkle Kathode beginnt

Digitized by Google

zu glimmen; bei etwa 150° hat sich an Stelle von *F* (Fig. 3) eine Lichtscheibe gebildet, welche mit wachsender Temperatur langsam gegen die Kathode herabsinkt. Das Glimmen dehnt sich über die ganze Kathode aus. Die ganze Erscheinung gewinnt an Helligkeit; bei 180° geht von der Anode (Fig. 4) ein tiefgrünes Licht aus, welches sehr zarte, an der unteren Rohrwand anliegende, keineswegs den Rohrquerschnitt erfüllende Schichten bildet. 195°: Die Schichten schieben sich langsam vorwärts, als ob sie mit der aus *F* (Fig. 3) entstandenen leuchtenden Schicht, die nunmehr auf der Kathode ruht, in Verbindung treten wollen. 210°: Wenn die Schichten die leuchtende Schicht fast berühren, ändert sich plötzlich die die Erscheinung; die Schichten verschwinden; von einem kleinen Fleck der Anode geht ein grünlichweisses Lichtband aus, welches entweder in einem beweglichen Punkt auf der Ka-

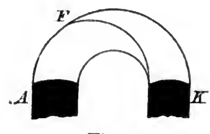


Fig. 3.

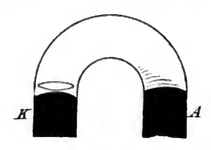


Fig. 4.

thode endet, oder in einer ziemlich dicken, mit weissem Licht hell leuchtenden Schicht, welche die ganze Kathode bedeckt. Beide Entladungsarten, die sich wesentlich durch die Vorgänge an der Kathode unterscheiden, schlagen häufig ineinander über. Die erstere Form, welche an den Lichtbogen erinnert und Stromstärken von 100—150 Milliamp. entspricht (die vorgeschalteten Glühlampen beginnen zu glühen), ist sehr wenig stabil, lässt sich aber durch „Vorcontact" (vgl. p. 88) stets herstellen, die Spannung an den Electroden kann *höchstens* 40 Volt betragen; bei der anderen lässt sich eine Stromstärke von 70 Milliamp. bei 210 Volt Electrodenspannung ablesen. Höchst interessant ist jetzt das spectrale Verhalten: während bei den vorhergehenden Stadien das Spectrum immer nur die Hauptlinien des Quecksilbers zeigt — anfangs so schwach, dass sie farblos grau erscheinen —, liefert jetzt die helle weisse Schicht über der Kathode ein continuirliches Spec-

Digitized by Google

trum, wie es unter ähnlichen Verhältnissen Warburg[1]) beobachtet hat.

Wird die Temperatur weiter gesteigert, so wechseln beide Entladungsformen regelmässiger; die bogenähnliche zeigt eine Stromstärke von 120 Milliamp. bei ca. 19 Volt Spannung, die andere 80 Milliamp. bei 210 Volt; erstere dauert im allgemeinen kürzer an als letztere; erst zwischen 240 und 250° beginnt die Bogenentladung zu überwiegen, obgleich die Electrodenspannung (35 Volt bei 0,12 Amp.) etwas höher liegt, während die andere Entladung unverändert geblieben ist. Uebrigens kann man durch Aenderung des äusseren Widerstandes die Verhältnisse beeinflussen; durch Vergrössern des-

1) Warburg, Wied. Ann. **40.** p. 14. 1890. Warburg beobachtete das continuirliche Spectrum bei der von ihm beschriebenen Glimmentladung (Stromintensität < 0,7 Milliamp.) im *positiven* Licht, während das negative Glimmlicht, ebenso wie die Lichthaut auf der Anode das Linienspectrum zeigten. Ich bemerkte das continuirliche Spectrum gelegentlich auch in der ganz dünnen Schicht über der Anode in der Hg-Lampe bei starkem Strom. Von besonderem Interesse schien mir der Nachweis, dass man es hier wirklich mit einem continuirlichen Spectrum und nicht etwa mit einem der von Eder und Valenta (Wied. Ann. **55.** p. 479. 1895) beobachteten und gemessenen Spectren zu thun hatte. Die Anwendung genügend starker Dispersion liess zunächst constatiren, dass das beobachtete Spectrum nicht das von Eder und Valenta gemessene ausserordentlich reiche Linienspectrum ist. Von dem Bandenspectrum, welches diese Forscher beschreiben, unterscheidet es sich durch seine Lage; es erstreckt sich nämlich von der grünen Hg-Linie (5461 Å.-E.) bis zur blauen (4359 Å.-E.), während das Bandenspectrum von 4517 Å.-E. nach kürzeren Wellenlängen fortgeht. Das hier beobachtete, auf ein verhältnissmässig kleines Gebiet beschränkte continuirliche Spectrum füllt in eigenartiger Weise eine Lücke aus. Lockyer und Roberts haben bei allen von ihnen untersuchten Metalldämpfen eine continuirliche Absorption in gewissen Theilen des sichtbaren Spectrums gefunden, ausser beim Quecksilber; sie untersuchten Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, K, Na, Ni, Pb, Pd, Sb, Sn, Zn. Nur beim Hg fand sich keine Absorption. Die Absorption des Ag findet bei der niedrigsten Beobachtungstemperatur im Blau und Grün statt, also dort, wo das Hg ein continuirliches Spectrum liefert. Lockyer fand ferner (Kayser, Spectralanalyse p. 155. 1883), dass „bei gesteigerter Temperatur dann ein kannelirtes Spectrum erscheint, welches bei höchster Temperatur, welche aber nicht für alle Metalle erreicht werden konnte, in ein Linienspectrum überging". Beim Hg scheint schon für das continuirliche Spectrum die Temperatur so hoch zu liegen, dass dasselbe nicht als Absorptions-, sondern als Emissionsspectrum zur Beobachtung kommt.

Digitized by Google

selben (Einschalten von 5 oder 10 cm der Jodcadmiumlösung) wird die zweite Entladungsart, durch Verkleinern (8 Glühlampen oder zweimal 8 Glühlampen nebeneinander) die Bogenentladung erzwungen. Bei der Abkühlung ohne Stromunterbrechung treten die nämlichen Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf, doch unterbleibt häufig die bei 180° beschriebene Schichtenbildung; unter Umständen findet der Wechsel zwischen der nunmehr als Glimmentladung charakterisirten und der Bogenentladung bis herab zu 160° statt, während die Glimmentladung selbst, freilich nur schwach leuchtend, sich bis zu Temperaturen des Heizkastens unter 100° erhalten kann.

5. In der Einleitung wies ich darauf hin, dass meine Erwartung, im Quecksilberlichtbogen möglichst einfache Verhältnisse zu finden, getäuscht wurde. Es zeigt sich nämlich, dass die Entladung eine discontinuirliche ist; das Quecksilber schliesst sich dem Fe und Pt an, für welche Metalle Lecher[1]) die Discontinuität der Bogenentladung nachwies, während Cu, Ag und C einen continuirlichen Bogen zu Stande hommen liessen. Mit dem rotirenden Spiegel sah ich nur am Rande des Quecksilberlichtbogens Anzeichen der Discontinuität; sehr deutlich verräth sich dieselbe aber, sobald man neben den durch Accumulatoren gespeisten Lichtbogen einen Condensator nebst Telephon schaltet. Das Telephon ertönt andauernd sehr laut; man könnte annehmen, dass dieses Tönen durch die flüssige Natur der Electroden bedingt sei, von denen sich die Anode in wallender Bewegung findet; dem widerspricht aber der Umstand, dass unter gleichen Verhältnissen das Telephon neben einem Lichtbogen zwischen Electroden aus der flüssigen Na-K-Legirung (vgl. u.) sich während längerer Zeiträume völlig ruhig verhält. Ich habe nun untersucht, ob sich durch Herstellung von Amalgamen eine continuirliche Bogenentladung erzielen lässt. Die Versuche hatten ein negatives Ergebniss, überhaupt ist das Arbeiten mit Amalgamen in der Lampe sehr misslich. Trotzdem theile ich kurz die wesentlichsten Versuchsergebnisse mit, da eine grössere Anzahl von Physikern sich für die Hg-Lampe als Lichtquelle für optische Unter-

1) Lecher, Wied. Ann. **33.** p. 634. 1888.

Digitized by Google

suchungen interessiren und ein besonderes Gewicht auf die Erzeugung von weiteren Spectrallinien in derselben legen.[1])

K-Amalgam. Dasselbe verhält sich ähnlich wie Na-Amalgam, für welches ich einige Beobachtungen in meiner ersten Mittheilung beschrieb. Die Stromintensität liess sich noch stärker herunterdrücken als bei Na-Amalgam, ohne dass die Lampe verlöschte; so konnte ich mit 10 Accumulatoren einen Strom von 0,3 Amp. bei 10 Volt Spannung unterhalten. Die Spannung von 10 Volt erhält sich bis zu Stromstärken von 6 Amp. Befindet sich die Lampe im Wasserbad, so überzieht sich die innere Rohrwand von der Anode aus mit einem metallischen Beschlag; commutirt man die Stromrichtung, so geht die kathodische Entladung zum Theil von dem Rande des Beschlages aus und verzehrt den Beschlag fast vollkommen. Sehr eigenthümlich erscheint es mir, dass das Kalium seine Gegenwart im Spectrum fast gar nicht verräth, während es doch die electrischen Vorgänge erheblich beeinflusst. Im Wasserbad konnte ich bis hinauf zu Stromstärken von 20 Amp. keine Kaliumlinien beobachten. Brannte die Lampe ohne Kühlung, wobei die Temperatur erheblich höher wird, so trat erst oberhalb einer Stromstärke von 5 Amp. die rothe Kaliumlinie 7680 auf und zwar an allen Stellen des Bogens sichtbar. Das Verhalten des Kaliums ist um so auffälliger, als beim Brennen der Hg-Lampen in Luft schon bei schwächeren Strömen die Na-Linien wenigstens in der Nähe der Electroden sichtbar werden — das Natrium wird von den Glaswänden geliefert, entstammt also chemischen Verbindungen.

Ag-Amalgam. Ich stellte durch Ausschütteln einer $AgNO_3$-

1) Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass in der Tabelle meiner ersten Mittheilung (l. c. p. 58) einige Linien verzeichnet sind, welche sich bei prismatischer Zerlegung als sogenannte „Gespenster" erwiesen, hervorgerufen durch einen periodischen Theilungsfehler des damals benutzten Rutherford'schen Gitters. Es sind dies die Linien 5808, 5787, 5776, 5754, 5477, 5446, 4370; man sieht, dass zu jeder der vier hellsten Hg-Linien (5790, 5769, 5461, 4359) sich zwei „Gespenster" gesellt haben, von denen aber das zweite für 4359 mit einer wirklichen Linie (347) zusammenfällt. Von einer nochmaligen Aufzählung der beobachteten Linien, deren Zahl mit der Dauer des Brennens steigt, sehe ich nach der eingehenden Beschreibung des linienreichen Hg-Spectrums durch Eder und Valenta (l. c.) ab.

Digitized by Google

Lösung mit Hg ein 5 proc. Amalgam her. Beim Stehen scheidet sich schnell ein sehr concentrirtes Amalgam ab, das merkwürdigerweise nach unten sinkt. Genaue electrische Messungen waren nicht möglich, doch scheint die Spannung bei guter Durchmischung erheblich höher zu sein, als für reines Quecksilber. Spectral lässt sich das Silber nur an der Kathode beobachten; diese Beobachtung machte ich auch, als ich durch längeres Neigen der Lampe den einen Schenkel völlig mit dem breiigen Amalgam gefüllt hatte. Uebrigens erscheint auch an der Kathode nur eine Silberlinie (5209), freilich beim Brennen ohne Kühlung recht hell. Bei längerem Brennen verschwindet die Linie und statt ihrer treten 4476 und 4669 auf, die nach Kayser und Runge einer anderen Serie angehören.

Sn-Amalgam. Noch schwieriger gestalten sich die Beobachtungen an Sn-Amalgamen. Ein $2^1/_2$ proc. Amalgam konnte an der Luftpumpe nicht von Luft befreit werden[1]); es wurde deshalb eine Lampe mit Hg gefüllt und ein Stück Sn (1 Proc. des Hg-Gewichtes) kurz vor dem Ansetzen an die Luftpumpe eingebracht. Die Lösung erfolgte nur ausserordentlich langsam und wurde deshalb durch gelegentliches Entflammen des Bogens (Erhitzung des Hg) beschleunigt. Auch hier schien die Spannung nach Herstellung des Amalgames erheblich grösser zu sein als beim reinen Hg, doch sprang die Lampe alsbald. Von Sn-Linien wurde nur 4524 beobachtet.

Cd-Amalgam. Für eine Lampe mit Cd-Amalgam interessirte sich besonders Hr. Dr. Chappuis vom Bureau international des poids et mesures wegen der Versuche von Michelson zur Vergleichung des Meters mit der Wellenlänge des Cadmiumlichtes.[2]) Auch Cd-Zusatz erhöht die Spannung an der Hg-Lampe; bei 5proc. Cd schwankte die Spannung zwischen 25 und 35 Volt, das Amalgam ist keineswegs homogen. Infolge der stärkeren Erwärmung platzte die Lampe sogar im Wasserbad bei 10 Amp. Bei dieser Stromstärke beobachtet man, und zwar am besten an der *Anode* die Linien

1) Ueber die Schwierigkeit, ein Rohr zu evacuiren, das Sn enthält, klagt schon Davy, Phil. Transact. **112.** p. 68 u. 73. 1822.

2) Michelson, C. R. **116.** p. 790. 1893.

Digitized by Google

6740, 6437, 5086, 4800 und 4678; sie sind viel weniger hell als die Hg-Linien; 6437 ist nicht beständig und erscheint nur, wenn 5086 und 4800 heller aufleuchten. Etwas günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei verdünnterem Amalgam (1,5proc.). Die Spannung betrug zwischen 15 und 20 Volt. Beim Brennen ohne Wasserkühlung zeigten sich die genannten Cd-Linien sehr glänzend im Spectrum, doch sprangen die Lampen bei Stromstärken über 3 Ampère nach wenigen Minuten. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass man bei geeigneter Wahl der Glassorte und mässig verdünnten Amalgamen Lampen herstellen kann, die dauernd die Cd-Linien in glänzender Intensität liefern. Auf die Wasserkühlung muss man jedenfalls verzichten.

Auch mit Legirungen habe ich zu arbeiten versucht. Ich füllte zunächst eine Lampe mit Wood'schem Metall; die Lampe wurde beständig in einem Wasserbad auf 90—100° erhalten; liess man das Metall erstarren, so zersprengte es das Glas. Als Stromquelle diente ausschliesslich die Centrale mit 105 Volt Spannung; erst als der äussere Widerstand auf 5 Ohm herabgebracht war, ergab sich beim Anschütteln das Aufleuchten eines Bogens von prächtiger hellblauer Farbe, der aber durch seine Hitze das Glasgefäss zum Springen brachte. Dasselbe Schicksal ereilte mehrere Lampen. Nur bei einer einzigen gelang es mir, als ich den Strom durch einen Leydener Flaschenfunken einleitete, eine Stromintensität von etwa 2 Ampère bei einer Spannung von 55—65 Volt zu beobachten. Beim Anschütteln zerbrach auch diese Lampe sofort.

Etwas günstigere Resultate lieferten Lampen, welche mit der flüssigen Legirung von Na und K nach dem Moleculargewicht gefüllt waren. Die Lampen wurden theils von mir selbst hergestellt, theils bezog ich sie von Müller-Unkel in Braunschweig. Einige derselben sprangen beim ersten Versuch, den Strom zu erregen, andere verriethen durch die eingeschnürte Form des Bogens Spuren von Wasserstoff, den die Legirung nach dem Abschmelzen von der Pumpe freigelassen haben musste.[1])

[1]) In einem Briefe der Firma Müller-Unkel, welche ihre lange Erfahrung mit dieser Legirung betont, findet sich die Bemerkung, „dass die Legirung nicht selten unerklärliche Launen zeigt“.

Digitized by Google

Alle Lampen sprangen nach längerem Brennen — von einer Wasserkühlung wurde aus leicht begreiflichen Gründen abgesehen. Eine Lampe, welche besonders lange benutzt werden konnte, zeigte bei Stromstärken von 2—15 Amp. Spannungen zwischen 7 und 8 Volt. Mit Accummulatoren als Stromquelle zeigt das Telephon keine Unstetigkeit des Bogens an. Bei spectraler Beobachtung ergaben sich folgende Linien:

Na		K
6161		
6155		
5896 } D		
5890 } D		
		5832
		5813
		5802
		5783
5688		
5683		
		5360
		5341 (Doppellinie)
		5324
		5085
4980		
4499		
	4400?	
		4046

Kayser und Runge haben bedeutend mehr Linien gemessen; nur die Linie 4400 findet sich bei ihnen weder im Na- noch im K-Spectrum. Auffällig ist, dass die Hauptlinie des K bei 7680 nicht beobachtet wurde, die einzige, welche das K-Amalgam bei starkem Strom zeigte.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ.

Digitized by Google

5. *Ueber die Aenderung der electrischen Leitfähigkeit durch electrische Einflüsse; von Carl Fromme.*

Im Jahre 1890 veröffentlichte Hr. Branly[1]) seine ersten Versuche über die Zunahme, welche die electrische Leitfähigkeit von Metallpulvern und -Feilicht durch electrische Einwirkung erfährt. Diese Erscheinungen haben in neuerer Zeit noch wesentlich an Interesse gewonnen durch die Entdeckung des Hrn. Aschkinass[2]) bezüglich der Zunahme des Leitungsvermögens von Stanniolgittern durch electrische Bestrahlung. Von den Branly'schen Veröffentlichungen waren mir bis vor Kurzem nur die kleinen Mittheilungen in den Compt. Rend. und im Journ. de Phys. bekannt, und hiernach schien mir noch Vieles der Aufklärung werth. So habe ich die von Branly entdeckte Erscheinung nach den verschiedensten Richtungen verfolgt; erst nach dem Abschluss und der Ausarbeitung meiner Versuche erhielt ich Kenntniss von den ausführlichen Mittheilungen Branly's in La Lum. électrique. Da ich in denselben meine Resultate fast sämmtlich wiederfinde, so kann ich auf eine Veröffentlichung meiner Versuche im Ganzen verzichten und möchte im Folgenden nur einige wenige hervorheben, welche mir für die Erklärung der Thatsachen wichtig scheinen.

1. Ich habe Feilicht verschiedener Metalle zwischen Kupferelectroden benutzt, Druck wurde nicht angewendet. Das Feilicht lag im Stromkreis eines Daniell und eines Galvanometers. Die electrische Einwirkung ging von einer Holtz'schen Maschine oder von einem kleinen Inductorium aus, das mit einem Bunsen betrieben wurde. Die Wirkung der Fünkchen der Electrisirmaschine — ohne Flaschen — auf

---

1) E. Branly, Compt. Rend. **111.** p. 785. 1890; **112.** p. 90. 1891; J. de Phys. (3) **4.** p. 273. 1895; Lum. él. **40.** p. 301 u. 506. 1891. **51.** p. 526, 1893; Cf. auch A. Le Royer et P. van Berchem, Arch. sc. phys. et nat. **31.** p. 558. 1894; G. M. Minchin, Beibl. **19.** p. 519. 1895; Phil. Mag. (5) **37.** p. 90. 1894.

2) E. Aschkinass, Verh. phys. Ges. **13.** p. 103. 1894; Wied. Ann. **57.** p. 108. 1896; H. Haga, Wied. Ann. **56.** p. 571. 1895. T. Mizuno, Phil. Mag. (5) **40.** p. 497. 1895.

Digitized by Google

die Feilspähne wurde meist durch die Luft und aus grosser Entfernung vermittelt, wobei der Stromkreis der Feilspähne geschlossen oder geöffnet sein konnte. Im ersteren Fall ist die Wirkung aber stärker. Beim Inductionsapparat waren sowohl die kleinen Fünkchen des Primärstroms zwischen Feder und Stellschraube, als auch die Secundärfunken wirksam. Hierbei wurde vielfach die Wirkung auf grössere Entfernung durch einen Kupferdraht übertragen, welcher einerseits die eine Electrode des Feilicht berührte oder ihr nur bis auf einige Centimeter genähert wurde, andererseits die Stellschraube am Unterbrecher oder ein Ende der Secundärspule, am besten locker d. h. mit Funkenübergang, berührte oder auch den übergehenden Secundärfunken nahe lag.

2. Die Feilspähne besitzen zunächst ein Leitungsvermögen, welches merklich gleich Null ist. Durch eine electrische Wirkung der oben bezeichneten Art schnellt es augenblicklich auf einen sehr hohen Werth herauf und bleibt auf demselben constant. Durch Erschütterung sinkt es auf einen neuen, wiederum meist constanten Werth und, wenn die Erschütterung kräftig genug ist, auf Null. Eine folgende zweite Erschütterung verhält sich verschieden: sie kann eine weitere Abnahme erzeugen, aber auch wieder eine Zunahme, bei einer dritten ist es ebenso etc. War die Ablenkung des Galvanometers durch eine Erschütterung auf Null gebracht, so erreichte sie in Folge einer zweiten häufig wieder das Maximum, durch eine dritte konnte sie wieder auf Null kommen u. s. f. Dieser Versuch ist mir oft vielmal nacheinander gelungen. Aber unerlässliche Bedingung dafür, dass Erschütterungen den Strom verstärken, ist, dass nach der letzten energischen Durchschüttelung der Feilspähne, welche alle Spuren von Leitfähigkeit zerstörte, noch eine electrische Einwirkung stattgefunden hat. Dieselbe kann scheinbar, da die Galvanometernadel ihre Ruhelage nicht verlässt, ohne Erfolg, vielleicht weil sie zu schwach war, gewesen sein. Leise Erschütterungen genügen dann aber häufig, einen constanten und grossen Ausschlag hervorzubringen. Wenn dagegen wirklich gar keine electrische Einwirkung seit den letzten kräftigen Erschütterungen stattgefunden hatte, dann ist es mir auch niemals gelungen, durch Erschütterungen irgend welcher Stärke eine bemerkenswerthe

Digitized by Google

Leitfähigkeit zu erzeugen. Dieselbe Bemerkung hat Hr. Aschkinass bei seinen Stanniolgittern gemacht. Durch blosse mechanische Erschütterungen gelang es ihm nicht, eine Widerstandsabnahme derselben hervorzurufen.

3. Die Feilspähnchen wurden in recht dünner Schicht auf einer Glasplatte ausgebreitet und der mikroskopischen Beobachtung unterworfen. Es sollte festgestellt werden, ob die Theilchen beim Eintritt der electrischen Einwirkung sich bewegten. Wenn in grosser oder kleiner Entfernung Entladungen der Electrisirmaschine oder des Inductoriums erfolgten, liess sich keine Bewegung feststellen, obwohl hohe Leitfähigkeit eintrat; ebensowenig, als die electrischen Wellen mittelst eines Kupferdrahts bis in unmittelbare Nähe der Feilspähne geführt wurden. Erst als dieser Draht mit ihrer einen Electrode in unmittelbare Berührung kam, geriethen die Theilchen in lebhafte Bewegung, während hier und da Fünkchen zwischen ihnen übersprangen. Die Bildung der neuen Gleichgewichtslagen geschah in sehr kurzer Zeit. Die Leitfähigkeit blieb manchmal bei recht starken Erschütterungen, welche die Theilchen in lebhafte Bewegung versetzten, noch ganz constant; dagegen bewirkte eine zarte Berührung der Spähnchen, etwa mit einer Messerspitze, zwischen den Electroden oder auch an einer derselben stets einen sehr starken Rückgang der Leitfähigkeit.

4. In ein Stück Wachs wurden Zink-Feilspähnchen eingeknetet und nach Rückkehr zur Zimmertemperatur Kupferdrähtchen als Electroden eingesetzt, die in zwei mit Quecksilber gefüllte Vertiefungen eines Paraffinklotzes tauchten. Die Versuche mit dem Wachskörper gehen nicht so sicher, wie diejenigen mit den lockeren Feilspähnen. Es gelingt nicht immer, den ursprünglich nichtleitenden Körper durch electrische Wirkungen zu einem Leiter zu machen; andererseits kommt es auch vor, dass der Körper schon von vornherein ein hohes Leitvermögen besitzt. In beiden Fällen hilft Umkneten. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, dass die Vertheilung des Metalls in dem Wachs nicht so gleichmässig ist, als dass nicht einmal eine zu dünne, das andere Mal eine zu dichte Lagerung der Metalltheilchen zwischen den Electroden eintreten könnte.

Gegen Erschütterungen direkt ist die Leitfähigkeit dieses

Digitized by Google

Körpers, wenn sie durch electrische Wirkung hergestellt ist, wahrscheinlich sehr unempfindlich, dagegen sehr empfindlich gegen Temperatursteigerung. Wo Erschütterungen zu wirken schienen, da lag die eigentliche Ursache wohl nur in der durch sie hervorgerufenen Temperaturerhöhung. Während eine Glasröhre voll Feilspähne schon mit dem Bunsenbrenner erwärmt werden musste, wenn die Leitfähigkeit merklich abnehmen sollte, genügte bei dem Wachskörper häufig der genäherte Finger. Anfassen mit dem Finger oder Ueberhauchen brachte die Leitfähigkeit meist auf Null. Blieb der Wachskörper darauf sich selbst überlassen, so nahm die Leitfähigkeit meist wieder zu, electrische Einwirkung beschleunigte die Zunahme.

Wie durch Beobachtung im Wasserbad festgestellt wurde, genügte eine Temperaturzunahme von 4°, um den Körper vorübergehend aus einem sehr guten Leiter zu einem Isolator zu machen. Auch nach einer grösseren Temperatursteigerung — bis um 21° — stellte sich, wenn der Körper wieder abgekühlt war, häufig von selbst wieder Leitung ein, in anderen Fällen musste eine electrische Einwirkung zu Hülfe kommen, und wieder in anderen versagte selbst diese. Es war dann nöthig, die Electroden neu einzustecken oder den Körper umzukneten.

Es schien von besonderem Werthe, festzustellen, ob bei einer erhöhten Temperatur, bei der die Leitfähigkeit des Wachskörpers auf Null reducirt war, electrische Wirkungen wieder eine Zunahme derselben herbeiführten. Wenn die Temperatursteigerung nur gering war, wie z. B. nach Berührung mit dem Finger, dann brachten electrische Einflüsse das Leitungsvermögen in der That sogleich wieder auf das Maximum. Bei etwas höherer Temperatur, die durch ein Wasserbad erzeugt wurde, zeigte sich dagegen folgende unerwartete Erscheinung. Beim Einlassen wärmeren Wassers ging das Leitvermögen manchmal sogleich auf Null, manchmal nahm es dagegen nur wenig ab bis zu einem constanten Werth. Im letzteren Fall stieg es nun aber nicht etwa wieder, wenn man einen Draht vom Inductorium her nach der einen Electrode des von seinem Stromkreis getrennten Wachskörpers führte, sondern es nahm nun im Gegentheil bis Null ab. Zunahme bis zum vorherigen Maximum trat darauf wieder ein, wenn der Wachskörper in seinem Stromkreis blieb, so lange er mit

Digitized by Google

dem Inductorium durch den Kupferdraht in Verbindung gesetzt war. Darauf liess sich nochmals die Leitfähigkeit auf Null bringen, wenn die Verbindung bei *geöffnetem* Stromkreis hergestellt wurde, u. s. f.

5. Auf Grund seiner Versuche ist Hr. Branly zu dem Schluss gekommen, dass die Aenderung der electrischen Leitfähigkeit durch electrische Einflüsse wahrscheinlich in Folge einer Modification des zwischen den Feilspähnchen befindlichen Isolators zu Stande kommt, und dass diese Modification durch eine Art von Coërcitivkraft einige Zeit andauert. Worin dieselbe bestehen soll, wird nicht ausgeführt. Meiner Ansicht nach sprechen jedoch viele Erscheinungen zu stark zu Gunsten einer mechanischen Deutung, als dass man diese ganz bei Seite schieben dürfte.

Zunächst lassen sich alle Versuche mit lockeren Feilspähnen (Luft als Dielectricum) sehr gut rein mechanisch erklären. Unter dem Einfluss einer electrischen Entladung orientiren sich die Theilchen und bilden Ketten von einer Electrode zur anderen. Zwar ist es mir, wie oben erwähnt, nicht möglich gewesen, beim Durchgang einer electrischen Strahlung durch die Luft eine Bewegung der Theilchen unter dem Mikroskop wahrzunehmen; indessen kann man sich ja die Kettenbildung auch ohne Verschiebung und Drehung der ganzen Theilchen in der Weise vor sich gehend denken, dass durch die electrischen Wellen kleinste Partikelchen an einer Stelle abgerissen und an einer anderen angesetzt werden, ein Vorgang, welcher im Mikroskop schon wegen der Geschwindigkeit seines Ablaufs unwahrnehmbar bleiben muss.

Man könnte gegen diese Erklärung einwenden, dass dann wohl auch durch blosse Erschütterungen eine solche günstige Lagerung der Theilchen eintreten müsste, bei welcher Leitung stattfindet. Das ist indessen sehr unwahrscheinlich wegen der Vielheit der Theilchen, d. h. der sehr grossen Zahl möglicher Unterbrechungsstellen; denn mag auch eine Reihe von Erschütterungen vielleicht die Theilchen in so günstige Lage gebracht haben, dass die Schliessung nur an einer oder einigen Stellen fehlt, so wird zwar eine folgende Erschütterung möglicherweise auch diese Schlüsse herstellen, dafür aber die Kette gleichzeitig an anderen Stellen wieder öffnen.

Digitized by Google

Electrische Einflüsse bringen die Theilchen einer Kette jedenfalls in eine sehr innige Berührung, denn es gehören oft starke Erschütterungen dazu, um die Leitfähigkeit zu vermindern oder sie gar auf Null herabzusetzen. In jenem Fall ist die Berührung der Glieder einer Kette weniger innig geworden, in diesem ist sie ganz aufgehoben. Ist dies aber nur an einer oder sehr wenigen Punkten geschehen, dann vermag man, da an den übrigen Punkten immer noch fester Zusammenhang stattfindet, durch eine folgende leichte Erschütterung die Kette wieder zu schliessen und die Leitfähigkeit herzustellen. Dagegen ist klar, dass *einseitig* wirkende mechanische Kräfte, wie Berührung der Spähnchen mit einem Fremdkörper, ihren Zusammenhang leichter und dauernd aufheben müssen.

Bei der Erklärung der Versuche mit einem festen oder halbfesten Dielectricum (Wachskörper) wäre zuerst die Frage zu beantworten, wo der anfängliche hohe Widerstand liegt, ob in der Masse des Körpers oder an den Electroden. Die Annahme eines bald kleinen, bald grossen Contactwiderstandes würde ebenfalls die Thatsache erklären, dass der Körper manchmal von vornherein ein hohes Leitungsvermögen besass, meist es erst nach electrischer Einwirkung erhielt, manchmal auch dauernd ein Isolator blieb. Um einen an den ins Wachs gesteckten Kupferelectroden vielleicht vorhandenen Contactwiderstand nach Möglichkeit zu verringern, habe ich den Strom durch Quecksilber, das sich in Vertiefungen des Wachskörpers befand, zugeleitet. Da sich hierdurch aber gar nichts in den Erscheinungen änderte, so bin ich geneigt, den Contactwiderstand als klein gegen den übrigen Widerstand des Körpers anzusehen. Die Schwierigkeit einer Erklärung ist hier jedenfalls grösser, denn eine Verschiebung oder Drehung der Metallspähnchen wird man bei einem festen Dielectricum kaum voraussetzen dürfen. Dagegen hindert nichts, anzunehmen, dass die zwischen den Metalltheilchen übergehenden Fünkchen das Dielectricum in kleinen Canälchen durchschlagen und diese mit soviel leitender Materie ausfüllen, dass ein constanter Strom Durchgang findet. Die geringe oder überhaupt fehlende Empfindlichkeit gegen Erschütterungen kann nicht auffällig erscheinen, und die grosse Empfindlichkeit gegen Temperaturerhöhung erklärt sich durch die starke Ausdehnung des Wachses

Digitized by Google

und die daraus folgende Vergrösserung der Entfernungen zwischen den eingebetteten Metalltheilchen. Ist die Temperaturzunahme wieder rückgängig geworden, so ist auch das frühere Leitungsvermögen zurückgekehrt, falls nicht etwa durch Unregelmässigkeiten in der Ausdehnung oder durch zu hohe Erwärmung die Lagerung der Theilchen sich durchgreifend geändert hat. Die Thatsache, dass bei einer langsamen Erhöhung der Temperatur die Leitfähigkeit zuerst langsam und auf einmal plötzlich bis Null abnimmt, sowie, dass bei wieder erfolgender Abkühlung das Leitungsvermögen zuerst plötzlich bis auf einen ziemlich hohen Werth steigt und darauf langsam weiter zunimmt, stimmt mit der Anschauung überein, dass bis zu einem gewissen oberen Werthe der Entfernung die Leitfähigkeit sich umgekehrt wie die Entfernung der Theilchen ändert, dass sie aber plötzlich Null wird im Augenblick der Ueberschreitung dieser Grenze. Wenn aber das Leitungsvermögen auch bei einer geringen Zunahme der Temperatur noch nahezu ungeändert bleiben kann, so ist doch begreiflich, dass eine *schwache* electrische Einwirkung es dann zerstört, weil dieselbe hauptsächlich nur als moleculare Erschütterung wirkt, dass dagegen eine folgende *starke* Einwirkung das Maximum wieder herstellt (§ 4 a. E.). Eine ähnliche Beobachtung, bei welcher der Widerstand platinirten Glases durch verschiedene electrische Einwirkungen abwechselnd verkleinert und vergrössert wurde, theilt auch Hr. Branly mit.

Ausser der hier verfolgten Erscheinung der *Zu*nahme der Leitfähigkeit durch electrische Wirkungen hat Hr. Branly und ebenso Hr. Aschkinass bei einigen Substanzen auch eine *Ab*nahme derselben beobachtet. Indessen scheinen mir die Versuche hierüber noch zu wenig ausgedehnt zu sein, als dass man über die Zusammengehörigkeit beider Erscheinungen und die Nothwendigkeit, beide von derselben Grundursache abzuleiten, entscheiden könnte. Dagegen ist nach der letzten Veröffentlichung von Hrn. Aschkinass wohl als sicher anzunehmen, das die Widerstandsabnahme der Stanniolgitter und diejenige der Feilspähne in letzter Instanz auf der gleichen Ursache beruht.

Giessen, im April 1896.

Digitized by Google

6. *Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz;*
von G. C. Schmidt.

(Auszug aus der Erlanger Habilitationsschrift.)

Inhalt: I. Versuche zum Nachweis, dass die Fluorescenz eine allen Körpern gemeinsame Eigenschaft ist. II. Versuche zur Entscheidung der Frage, warum ein Körper in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem andern nicht. III. Prüfung der v. Lommel'schen Theorie der Fluorescenz. IV. Vergleich der mittels der v. Lommel'schen Theorie berechneten Dämpfung mit der experimentell gefundenen. V. Ergebnisse.

I. Versuche zum Nachweis, dass die Fluorescenz eine allen Körpern gemeinsame Eigenschaft ist.

Schon aus älteren Versuchen geht hervor, dass zahlreiche Substanzen, die in den meisten Lösungsmitteln nicht fluoresciren, dies in dem einen oder andern thun, ebenso dass zahlreiche Salze im festen Zustand leuchten, bei denen dies im flüssigen oder gelösten Zustand nicht der Fall ist. E. Wiedemann und ich[1]) haben dieses verschiedene Verhalten vieler Körper mit der Dämpfung der einmal erregten Fluorescenzerscheinungen unter dem Einfluss der Nachbarmolecüle in Beziehung gebracht.

Da man nun annehmen muss, dass jeder absorbirte Strahl zunächst Schwingungen im Molecül hervorruft, so ist zu erwarten, dass jeder absorbirende Körper auch fluoresciren muss; wenn er dies nicht thut, so kann dies nur an der grossen Dämpfung liegen.

Zur Aufsuchung der Verhältnisse, bei denen die Dämpfung einen möglichst kleinen Werth besitzt, leiteten mich die folgenden Gesichtspunkte.

Nach E. Wiedemann[2]) und O. Knoblauch[3]) muss man die Dämpfung in zwei Theile zerlegen, nämlich a) in einen intramolecularen, der im allgemeinen nur von dem Bau des Molecüls abhängig ist, und b) einen intermolecularen, der durch die Wechselbeziehung entweder zwischen zwei Molecülen des fluorescirenden Körpers selbst oder durch die Wechselwirkung zwischen dem Molecül des fluorescirenden Körpers und dem Lösungsmittel hervorgerufen wird.

---

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56.** p. 203. 1895.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37.** p. 188. 1889.

3) O. Knoblauch, Wied. Ann. **54.** p. 193. 1895.

Digitized by Google

Bei Gasen haben wir auf den freien Wegstrecken keine störenden Nachbarmolecüle; dieselben werden daher, falls nicht innerhalb des Molecüls eine sehr starke Transformation von Leuchtenergie in andere Energiearten stattfindet, bei hinreichend starker Erregung fluoresciren. Da jedoch bei den häufigen Zusammenstössen eine Störung der Lichtemission stattfindet, so beobachten wir kein Nachleuchten.

Bei Flüssigkeiten und flüssigen Lösungen tritt aus demselben Grunde keine Phosphorescenz auf. Dazu kommt, dass infolge der Wechselbeziehung zwischen dem gelösten Körper und dem Lösungsmittel Störungen besonderer Art vorhanden sind, die bewirken, dass ein und dieselbe Substanz in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem anderen dagegen nicht.

Da bei „festen Lösungen" die Zusammenstösse aufgehoben sind, so ist zu erwarten, dass ein Körper, wenn er überhaupt zur Fluorescenz gebracht werden kann, er dies am ersten in fester Lösung thun wird. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich untersucht, ob die Fluorescenzfähigkeit eine ganz allgemeine ist oder nicht.

Beobachtungsmethode.

Da ich meine Versuche ausschliesslich auf feste Substanzen beschränkt habe, und diese letzteren, falls sie fluoresciren, auch fast stets längere Zeit nachleuchten, so habe ich mich zum Nachweis der Luminescenz des Phosphoroskops bedient. Man hat hierdurch den grossen Vortheil, dass alles störende, an der Oberfläche diffus reflectirte Licht abgeschnitten und dadurch das Auge viel empfindlicher wird, sodass man noch schwache Leuchterscheinungen wahrnehmen kann, die man bei den directen Methoden von Stokes, v. Lommel, Hagenbach u. A. nicht mehr beobachten würde. Die Anordnung war die folgende: Die von einem Heliostaten kommenden Sonnenstrahlen wurden durch eine Linse concentrirt und in das von E. Wiedemann[1]) construirte Phosphoroskop geworfen. Da die Substanzen zum Theil undurchsichtig waren, wurde das an der Oberfläche derselben auftretende Licht, ehe es dickere Schichten durchsetzt hatte, untersucht; dazu wurde die früher beschriebene Anordnung des Phosphoroskops für seitliche Beobachtung verwendet.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34.** p. 453. 1888.

Digitized by Google

Beobachtete Substanzen.

Ich habe mich zunächst auf eine grosse Körperklasse beschränkt, die bei ausnehmend grossem Absorptionsvermögen in keinem flüssigen Lösungsmittel eine Fluorescenz zeigt, nämlich auf die Anilinfarbstoffe. Dass solche Anilinfarbstoffe mit verschiedenen festen ungefärbten organischen Körpern homogene Gemische bilden, die nach meiner Meinung als feste Lösungen aufzufassen sind, hat O. Lehmann[1]) gezeigt. Ich habe dieselben zum grössten Theil nochmals hergestellt; ausser diesen habe ich noch eine Reihe weiterer Combinationen, von denen O. Lehmann angiebt, dass sie sich nicht mischen, dargestellt, in der Hoffnung, dass aus dem Fluorescenzlicht geschlossen werden könnte, dass doch eine Spur Farbstoff in Lösung gegangen sei.

In der folgenden Tabelle sind die als feste Lösungsmittel benutzten Substanzen zusammengestellt, die Tabelle enthält auch die Angabe, ob und wie die betreffenden reinen Körper fluoresciren.

Phosphorescenz der reinen Lösungsmittel.

Substanz	Phosphorescenz	Substanz	Phosphorescenz
Hippursäure	schön grün	Benzoësäure	—
Anilotinsäure	„ „	o-Nitrobenzoësäure	—
Sulfocarbamid	schwach weiss	p- „ „ „	—
Chininbisulfat	dunkelviolett	Bernsteinsäure	—
Zucker	schwach roth	Meconsäure	—
Gelatine	schwach weiss	Maleïnsäure	—
Eiweiss	—	Phtalsäure	—
Veratrinsäure	—	Wolle	—
Protocatechusäure	—	Papaverin	—

In den nachfolgenden Tabellen habe ich die Resultate zusammengestellt, in denselben bedeutet ein Strich, dass das Phosphorescenzlicht sehr schwach, oder überhaupt nicht wahrnehmbar war.

In Betreff der Reihenfolge bemerke ich, dass dieselbe einigermaassen den Grad der Intensität des Luminescenzlichts beurtheilen lässt, insofern diejenigen Lösungsmittel, in welchem

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **51.** p. 47. 1894. O. Lehmann hat eine andere Theorie für die Bildung dieser gefärbten Körper gegeben, auf die ich p. 113 zurückkommen werde.

Digitized by Google

der Farbstoff am intensivsten leuchtet, in der Liste zuerst genannt sind, während die nur schwach oder gar nicht wirkenden an das Ende gesetzt sind.

Phosphorescenz von festen Lösungen.

Modebraun.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Veratrinsäure	prachtv. purpur	Succinamid	prachtv. purpur
Protocatechusäure	„ „	Gelatine	„ „
Papaverin [1])	„ „	Chininbisulfat	„ „
Benzoësäure	„ „	Eiweiss	„ roth
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Bernsteinsäure	schön roth
p- „ „ „	„ „	Meconsäure [2])	„ „
Hippursäure	„ „	Maleïnsäure	rothgelb
Zucker	„ „	Wolle	schwach roth
Phtalsäure	„ „	Sulfocarbamid	schwach rothbr.

Rosanilin (Fuchsin).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Gelatine	prachtv. roth	Anilotinsäure	schwach gelb
Zucker	„ „	Sulfocarbamid [3])	schwach roth
Eiweiss	„ „	Meconsäure	„ „
Phtalsäure	intensiv gelb	Wolle	„ „
Chininbisulfat	gelbroth	o-Nitrobenzoësäure	—
Hippursäure	violett u. roth	p- „ „ „	—
Benzoësäure	gelbroth	Bernsteinsäure	färben s. nicht
Papaverin	gelbroth	Veratrinsäure	färben s. nicht

Triäthylrosanilin (Hoffmann's Violett).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvoll roth	Anilotinsäure	prachtvoll roth
Benzoësäure	„ „	Meconsäure	„ „
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Gelatine	„ „
p- „ „ „	„ „	Zucker	„ „
Hippursäure	„ „	Eiweis	„ „
Papaverin	„ „	Sulfocarbamid [4])	schön roth
Bernsteinsäure [5])	„ „	Chininbisulfat [5])	„ „

1) Färben sich nach O. Lehmann nicht.

2) Beim Zusammenkrystallisiren von Modebraun mit Meconsäure in Wasser bilden sich braune Krystalle, welche nach O. Lehmann aus einer Verbindung beider bestehen.

3) An einzelnen Stellen war das Präparat nicht gefärbt, dort zeigte es die Fluorescenzfarbe der reinen Hippursäure, nämlich grün.

4) Ein zweites Präparat leuchtete schön grün.

5) Bei langsamer Umdrehung der Phosphoroskopscheibe leuchtet das Präparat grün, bei schneller prachtvoll roth.

Digitized by Google

Trimethylrosanilin (Methylviolett).

Lösungsmittel	Phosohorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtv. purpur	Meconsäure	prachtv. purpur
Benzoësäure	„ „	Gelatine	„ „
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Eiweiss	„ „
p- „ „ „	„ „	Zucker	„ „
Hippursäure	„ „	Sulfocarbamid	purpur
Papaverin [1])	„ „	Chininbisulfat [1])	„
Bernsteinsäure [1])	„ „		

Gentianaviolett.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Hippursäure	prachtvoll roth	Phtalsäure	roth
Chininbisulfat	„ „	Benzoësäure	schwach roth
Anilotinsäure	„ „	Meconsäure	—
Gelatine	„ „	Papaverin	—
Zucker	„ „	o-Nitrobenzoësäure	—
		p- „ „ „	—

Naphtalinroth (Magdalaroth).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvoll rosa	Hippursäure	roth
Chininbisulfat	prachtvoll rothviolett	Sulfocarbamid	—
		Veratrinsäure	färbt sich nicht
Bernsteinsäure	schön roth	Papaverin	„ „ „
Meconsäure	gelblich rosa		
Benzoësäure	roth		
o-Nitrobenzoësäure	„		
p- „ „ „	„		

Gentianablau.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoësäure	prachtvoll roth	Phtalsäure	schön blau
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Meconsäure	roth
p- „ „ „	„ „	Hippursäure	„
Papaverin	„ „	Bernsteinsäure	„
Gelatine	„ „	Chininbisulfat	färbt sich nicht
Zucker	„ „		

1) Bei langsamer Umdrehung der Phosphoroskopscheibe leuchtet das Präparat grün, bei schneller prachtvoll roth.

Tetramethyldiphenaziniumchlorid (Methylenblau).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvoll roth	Eiweiss	roth
Benzoësäure	" "	Meconsäure	"
o-Nitrobenzoësäure	" "	Hippursäure	"
p- " " "	" "	Eiweiss	"
Papaverin [1])	schön roth	Wolle	"
Zucker	" "	Bernsteinsäure	färbt sich nicht
Gelatine	röthlich gelb	Veratrinsäure	" " "

Natriumsalz der Monosulfosäure des Rosanilinblaus (Alkaliblau).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Bernsteinsäure	prachtvoll blau	Phtalsäure	—
Hippursäure	" "	Benzoësäure	—
Chininbisulfat	schön roth	o-Nitrobenzoësäure	—
Zucker	" "	p- " " "	—
Gelatine	" "	Meconsäure	—
Sulfocarbamid	" "	Anilotinsäure	—
Eiweiss	grün blau	Wolle	—

Triamidoazobenzol (Bismarckbraun).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Chininbisulfat	prachtv. purpur	Benzoësäure	—
Eiweiss	" "	o-Nitrobenzoësäure	—
Phtalsäure	roth	p- " " "	—
Maleïnsäure	"	Sulfocarbamid	—
Bernsteinsäure	färbt sich nicht	Meconsäure	—
Anilotinsäure	—	Papaverin	—
Hippursäure	—		—

Asymmetrisches Diamidophenylacridin (Chrysanilin).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtv. gelbgr.	Meconsäure	prachtv. gelbgrün
Zucker	" "	Gelatine	" "
Benzoësäure	" "	Hippursäure	gelbgrün
o-Nitrobenzoësäure	" "	Veratrinsäure	"
p- " " "	" "	Eiweiss	—

Auramin.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Gelatine	prachtvoll grün	Hippursäure	grün
Zucker	" "	Meconsäure	"
Benzoësäure	" "	Phtalsäure	"
o-Nitrobenzoësäure	" "	Bernsteinsäure	—
p- " " "	" "	Wolle	—

1) Färben sich nach O. Lehmann nicht.

Digitized by Google

Saffranin.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoësäure	schön roth	Meconsäure	roth
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Phtalsäure	„
Papaverin	„ „	Hippursäure	„
Gelatine	schön rothgelb	Wolle	„
Zucker	schön roth	Sulfocarbamid	—
Chininbisulfat	rothgelb	p-Nitrobenzoësäure	—
Phtalsäure	roth		

Dichlortetrajodfluoresceïn (Rose bengale).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Chininbisulfat	prachtvoll roth	Benzoësäure	—
Phtalsäure	schön roth	o-Nitrobenzoësäure	—
Papaverin	„ „	p- „ „ „	—
Gelatine	schön rothgelb	Bernsteinsäure	—
Hippursäure	röthlich	Sulfocarbamid	—
Wolle	roth		—

Meldola's Blau (Echtblau).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoësäure	prachtvoll roth	Meconsäure	roth
o-Nitrobenzoësäure	„ „	Hippursäure	„
p- „ „ „	„ „	Phtalsäure	„
Gelatine	roth	Bernsteinsäure	—
Zucker	„	Wolle	—
Eiweiss	rothblau		

Aethylorange.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Papaverin	schön roth	p-Nitrobenzoësäure	—
Hippursäure	roth	Chininbisulfat	—
Sulfocarbamid	schwach roth	Meconsäure	—
Wolle	„ „	Bernsteinsäure	—
Benzoësäure	—	Zucker	—
o-Nitrobenzoësäure	—		

Natriumsalz der Disulfosäure des Rosanilinblaus, Marineblau.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Chininsulfat	prachtvoll roth	Sulfocarbamid	schwach roth
Meconsäure	schön roth	o-Nitrobenzoësäure	—
Zucker	„ „	p „ „ „	—
Gelatine	bläulich	Bernsteinsäure	—
Benzoësäure	roth	Wolle	—
Hippursäure	„		

Digitized by Google

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinolchlorid (Malachitgrün).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Hippursäure	prachtvoll grüngelb[1])	Sulfocarbamid	—
		Chininbisulfat	färbt sich nicht
Anilotinsäure	„ „	Papaverin	—
Eiweiss	„ „	Meconsäure	—
Benzoësäure	grün	Wolle	—
o-Nitrobenzoësäure	„	Veratrinsäure	färbt sich nicht
p- „ „ „	„	Papaverin	„ „ „
Bernsteinsäure	färbt sich nicht		
Maleinsäure	—		

Dijodmethylat des Trimethylrosanilins (Jodgrün).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Gelatine	grün	Anilotinsäure	grün
Benzoësäure	gelb	Chininbisulfat	—
o-Nitrobenzoësäure	„	Sulfocarbamid	—
p- „ „ „	„	Meconsäure	—
Papaverin	„	Wolle	—
Hippursäure	„	Zucker	—

Triamidoazobenzol (Vesuvin).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	gelbgrün	Papaverin	—
Benzoësäure	„	Sulfocarbamid	—
o-Nitrobenzoësäure	„	Hippursäure	—
p- „ „ „	„	Anilotinsäure	—
Meconsäure	sehr schwach gelbgrün	Bernsteinsäure	—
		Wolle	—
Chininbisulfat	gelb		

Picrinsäure.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	grün	Bernsteinsäure	—
o-Nitrobenzoësäure	röthlich gelb	Sulfocarbamid	—
Anilotinsäure	grüngelb	Benzoësäure	—
Hippursäure	—	p-Nitrobenzoësäure	—
Meconsäure	—	Chininbisulfat	—
Papaverin	—	Wolle	—
Gelatine	—		

1) Da Hippursäure und Anilotinsäure schon ohne Zusatz von Malachitgrün fluoresciren, so hat der Farbstoff in diesem Falle nur eine Erhöhung der Intensität der Fluorescenz bewirkt. Das Malachitgrün absorbirt das Roth, es wird daher wahrscheinlich das Maximum der Fluorescenz im Infraroth liegen.

Digitized by Google

Hexanitrodiphenylamin (Aurantia).

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Benzoësäure	prachtvoll rothgelb	Meconsäure	schön gelb
o-Nitrobenzoësäure	" "	Phtalsäure	" "
p- " " "	" "	Hippursäure	" "
Gelatine	schön gelb	Wolle	—
Zucker	" "		

Picraminsäure.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Phtalsäure	prachtvoll gelb	o-Nitrobenzoësäure	—
Gelatine	—	p- " " "	—
Wolle	—	Hippursäure	—
Benzoësäure	—		

Congoroth.

Lösungsmittel	Phosphorescenz	Lösungsmittel	Phosphorescenz
Sulfocarbamid	Bei schneller Umdrehung der Phosphoroskopscheibe prachtvoll roth, bei langsamer schön grün	Bernsteinsäure	—
		Benzoësäure	—
		o-Nitrobenzoësäure	—
		p- " " "	—
		Wolle	—
		Gelatine	—
Eiweiss	prachtvoll roth		
Zucker	roth		
Hippursäure	"		
Sulfocarbamid	"		

Die folgende Tabelle enthält noch die Wellenlängen des Phosphorescenzlichtes einiger der am schönsten leuchtenden Körper. Dieselben sind mit einem gewöhnlichen Spectralapparat gemessen, der vor dem Phosphoroskop aufgestellt war.

In der nachfolgenden Tabelle sind in der ersten Columne die Präparate angegeben, in der zweiten die Grenzen des Phosphorescenzlichtes, in der dritten die auftretenden Farben, von denen die intensivste stets cursiv gedruckt ist.

Messungen über die Beziehung zwischen Fluorescenz-, Phosphorescenzlicht und Absorption sollen im Sommer nachgeholt werden.

Digitized by Google

	λ	
Fuchsin in Gelatine	665—555	roth, *gelb*, grün
Rose bengale in Gelatine	670—540	roth, *gelb*, grün
Chrysanilin in Gelatine	690—480	roth, *gelb*, *grün*, blau
Methylviolett in Gelatine	680—590	*roth*, gelb
Hoffmann's Violett in Gelatine	680—590	*roth*, gelb
Modebraun in Phtalsäure	710—580	*roth*, gelb
Fuchsin in Phtalsäure	610—485	roth, *gelb*, *grün*
Magdalaroth in Phtalsäure	665—429	*roth*, *gelb*, grün, blau, violett
Gentianablau in Phtalsäure	580—410	grün, *blau*, violett
Fuchsin in Sulfocarbamid	570—480	*grün*, blau
Malachitgrün in Hippursäure	580—475	*grün*, blau
Auramin in Zucker	590—490	*grün*, wenig gelb und blau.

Eine grosse Anzahl der in den Tabellen erwähnten Körper, leuchten so stark, dass man leicht auch ohne besondere Anordnungen ihr Fluorescenzlicht beobachten kann, dies gilt besonders von den in Zucker, Gelatine u. a. gebetteten violetten und zum Theil auch rothen Farbstoffen, und Modebraun.

Wie in einzelnen Anmerkungen zur Tabelle angegeben, fluorescirt eine Reihe von Substanzen, von denen O. Lehmann angibt, dass sie durch die betreffenden Farbstoffe nicht gefärbt werden. Beispielsweise fluorescirten Methylviolett und Hofmann's Violett in Bernsteinsäure prachtvoll purpurn, Hofmann's Violett und Methylviolett in schwefelsaurem Chinin schön gelbroth, Modebraun, Methylviolett und Alkaliblau in Papaverin prachtvoll purpurn. Es kann dies entweder daher rühren, dass meine Farbstoffe eine andere Zusammensetzung gehabt haben, als die O. Lehmann's, oder dass nur Spuren Farbstoff in die Krystalle eingedrungen sind, Spuren, welche nicht genügten, das Lösungsmittel zu färben, wohl aber es zum Leuchten zu erregen. Dass in der That Spuren zur Erregung der Fluorescenz genügen, zeigen ja Lösungen von Fluoresceïn und Eosin, die schön luminesciren, selbst dann, wenn die Färbung kaum merkbar ist.

Resultate.

Ich habe oben die gefärbten Substanzen als feste Lösungen aufgefasst. O. Lehmann[1]) hat sich von dem Vorgang

---

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **13**. p. 510. 1881. Ztschr. f. Kryst. **8**. p. 439. 1883, sowie Molecularphysik **1**. p. 393 u. ff. Wied. Ann. **51**. p. 62—63. 1894.

Digitized by Google

der Einlagerung des Farbstoffs in die zweite Substanz eine andere Vorstellung gebildet, die ich hier kurz erwähnen möchte, da sie mir nicht ganz den Thatsachen zu entsprechen scheint. Um dieselbe zu erläutern, knüpfe ich an ein bestimmtes Beispiel an, welches auch seinen Betrachtungen zu Grunde liegt: „Ist die krystallisirende Substanz Meconsäure, der zugesetzte Farbstoff Saffranin, so besitzt die gemischte Lösung (als Lösung von Saffranin betrachtet) nicht nur einen Sättigungspunkt in Bezug auf Saffraninkrystalle, sondern auch in Bezug auf Meconsäurekrystalle. Wird nun bei fortschreitender Abkühlung der Sättigungspunkt der gefärbten Lösung (als Meconsäurelösung betrachtet) überschritten, so beginnt die Ausscheidung von Meconsäurekrystallen, solange aber die Lösung, als Saffraninlösung betrachtet in Bezug auf die Krystalle noch untersättigt ist, wachsen diese ungefärbt weiter. Erst wenn mit weiter steigender Temperatur die Flüssigkeit als Saffraninlösung in Bezug auf die Meconsäurekrystalle ihren Sättigungspunkt erreicht, beginnt die Aufnahme von Saffranin und die bereits gebildeten Krystalle umgeben sich mit einer, bei fortgesetzt sinkender Temperatur immer dunkler werdenden gefärbten Rinde, ähnlich wie z. B. Alaun in einer mit Chromalaun gefärbten Lösung sich mit einer violetten, Chromalaun enthaltenden Rinde umgibt.“

Wäre diese Ansicht richtig, so müssten wohl die Krystalle an verschiedenen Stellen verschieden leuchten. Hippursäure mit Modebraun müsste an den Stellen, wo kein Farbstoff enthalten wäre, grün fluoresciren, an anderen Stellen purpurn, dort wiederum, wo die Farbstoffmolecüle dicht beieinander lagern, überhaupt nicht, da Modebraun, wie alle die andern oben benutzten Anilinfarbstoffe, nicht fluorescirt. Die von mir hergestellten Präparate waren jedoch durchweg homogen und zeigten durchweg ein und dasselbe Fluorescenzlicht. Nur in den Fällen, wo ein Ueberschuss von Farbstoffen vorhanden war, schied sich derselbe beim vollständigen Eintrocknen neben den gefärbten Krystallen des Lösungsmittels aus. Die Fluorescenzfähigkeit der Farbstoffe bleibt im allgemeinen nur erhalten, solange dieselben gelöst sind; auf Wolle, Papier, Seide, wo wir es mit Adsorptionsvorgängen zu thun haben, ist die Fluorescenz fast stets vernichtet. Aus demselben Grunde

Digitized by Google

scheint mir die Ansicht von Ambronn und Le Blanc[1]), nach der isomorphe Mischungen ziemlich grobe Gemenge der Bestandtheile seien, nicht stichhaltig zu sein. Wir müssten sonst an den verschiedenen Stellen der Substanzen ganz verschiedenes Fluorescenzlicht beobachten.

Sind die von mir dargestellten Präparate feste Lösungen, so erhebt sich die Frage, wie weit werden die Farbstoffe unverändert von dem Lösungsmittel aufgenommen oder mit anderen Worten werden die ersteren durch die letzteren chemisch verändert? Da die meisten Farbstoffe Salze sind, so findet wohl stets eine theilweise chemische Umlagerung statt. Betten wir beispielsweise ein salzsaures Salz in Benzoësäure, so wird ersteres wahrscheinlich zum grössten Theil in das benzoësaure Salz umgewandelt und erst letzteres wird von der überschüssigen Benzoësäure gelöst. Auf die Resultate ist dies jedoch ohne Einfluss, da es gleichgültig ist, ob wir das Lösungsmittel durch das salzsaure oder benzoësaure Salz des Farbstoffs färben.

Aus den Tabellen lassen sich eine Reihe von Regelmässigkeiten entnehmen, die im Folgenden kurz zusammengestellt werden sollen.

1. Zahlreiche organische Körper fluoresciren in fester Lösung. Da Mangansulfat in Calciumsulfat, in Zinksulfat[2]) etc., ferner Wismuthsulfid und Kupfersulfid[3]) in Schwefelcalcium, Schwefelstrontium etc., ferner Natrium-, Joddampf[4]) und eine Anzahl anderer Körper sehr schön fluoresciren, so lässt sich wohl allgemein der Satz aufstellen: *Alle Körper vermögen zu fluoresciren*, falls man sie nur in das geeignete Lösungsmittel einbettet.

2. Für die Farbe des Fluorescenzlichtes des gelösten Körpers ist es meistens gleichgültig, ob das Lösungsmittel fluorescirt oder nicht. Modebraun leuchtet z. B. in Hippursäure, die grün fluorescirt, prachtvoll purpur, und zeigt die-

---

1) Ambronn u. Le Blanc, Ber. königl. sächs. Ges. Wiss. p. 174 bis 184. 1894. vgl. auch F. W. Küster, Ztschr. f. physik. Chemie **16.** p. 525—528. 1895.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 604. **56.** p. 18. **56.** p. 203. 1895.

3) Lenard u. Klatt, Wied. Ann. **38.** p. 90. 1889.

4) E. v. Lommel, Wied. Ann. **19.** p. 356. 1883.

Digitized by Google

selbe und eine ebenso intensive Farbe in Papaverin, Protocatechusäure etc., trotzdem die letzteren nicht luminesciren.

3. Die Farbe des Fluorescenzlichtes ist bei vielen Körpern fast unabhängig vom Lösungsmittel, Modebraun fluorescirt z. B. in allen Lösungsmitteln prachtvoll purpur oder rothgelb.

4. In einigen Fällen ist die Farbe dagegen in hohem Maasse abhängig vom Lösungsmittel und können bei derselben Substanz alle Farben auftreten; Alkaliblau in Bernsteinsäure und Hippursäure fluoresciren schön blau; in Eiweiss grünblau, in Chininbisulfat, Zucker, Gelatine roth. Echtblau fluorescirt in den meisten Lösungsmitteln roth, in Eiweiss dagegen blau etc. Chemische Einflüsse spielen hierbei in vielen Fällen eine Rolle; doch findet sich dieser wurderbare Farbenumschlag auch bei indifferenten Lösungsmitteln, z. B. bei Echtblau in Gelatine — rothes Phosphorescenzlicht —, bei Echtblau in Eiweiss dagegen blaues Phosphorescenzlicht.

5. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes ist gewöhnlich ein mehr oder minder breites continuirliches Band. Chrysanilin in Gelatine und Phtalsäure in Magdalaroth zeigen das ganze Spectrum, roth, gelb, grün, blau und violett.

6. Die Farbe des Phosphorescenzlichtes ist manchmal je nach der Zeit, welche seit der Erregung verflossen ist, verschieden. Congoroth in Sulfocarbamid phosphorescirt z. B. bei schneller Umdrehung der Phosphoroskopscheibe prachtvoll roth, bei langsamer schön grün. Ebenso luminescirt Hoffmann's Violett bei langsamer Drehung grün, bei schneller Drehung prachtvoll roth.

7. Die Intensität des Phosphorescenzlichtes ist in nicht sehr hohem Maasse von der Concentration abhängig. Dieses Resultat stimmt mit dem von E. Wiedemann und mir[1]) gefundenen Verhalten des Mangansulfats in Calciumsulfat überein.

8. Die Farbstoffe fluoresciren im allgemeinen nur so lange, als dieselben *gelöst* sind. Auf Wolle, Papier, Seide etc., wo wir es mit *Adsorptionsvorgängen*[2]) zu thun haben, ist die Fluorescenz fast stets vernichtet.

---

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 604 u. **56.** p. 201. 1895.

2) G. C. Schmidt, Ztschr. f. physik. Chemie **15.** p. 56. 1894.

Digitized by Google

II. Versuche zur Entscheidung der Frage, warum ein Körper in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem andern nicht.

Aus meinen Versuchen habe ich den Schluss gezogen, dass ein jeder Körper zu fluoresciren vermag, falls er in das geeignete Lösungsmittel eingebettet wird. Es fragt sich nun, welches Lösungsmittel ist in dem einzelnen Fall das geeignete, oder mit anderen Worten, besteht irgend eine leicht erkennbare Beziehung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper, infolge deren in dem einen Fall Fluorescenz auftritt, in dem anderen dagegen nicht?

Die nächstliegende Vermuthung dürfte wohl die sein, dass das Lösungsmittel gerade die Strahlen absorbirt, welche die gelösten Körper zur Fluorescenz erregen. Dass dies jedoch nicht richtig ist, geht unzweifelhaft aus den obigen Versuchen hervor; denn die oben verwandten Lösungsmittel sind alle farblos, während die Strahlen, welche die Fluorescenz erregen, durchweg im sichtbaren Theil des Spectrums liegen.

Eine zweite Vermuthung wäre die, dass lockere Verbindungen zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz entstehen, welche nicht in allen Fällen zu fluoresciren vermögen. Wenn diese Annahme richtig ist, so müsste die Absorption eine verschiedene sein, einmal, wenn man das fluorescirende Präparat untersucht und dann nach Zusatz eines anderen Körpers, der die Fluorescenz vernichtet. Ich bin dieser Frage auf folgende Weise näher getreten. Chininbisulfat in Wasser gelöst, zeigt bekanntlich ein prachtvolles, blaues Fluorescenzlicht, das durch Zusatz geringer Mengen von Chlor-, Brom- oder Jodionen, gleichgültig woher dieselben stammen, sei es aus KCl, KBr, KJ oder den entsprechenden Quecksilber-, Kupferverbindungen etc., vernichtet wird.

Fände nun eine Bildung von Polymolecülen statt, oder lagerte sich das Chlor, Brom, bez. Jod direct an das Chininsalz an, so müsste dadurch unzweifelhaft die Absorption geändert werden. Zahlreiche Photographien im Ultraviolett von Chininsalzlösungen, ohne und mit Zusatz von Chlornatrium zeigten, dass in beiden Fällen die Absorption völlig identisch war, dass daher die obigen Annahmen nicht richtig sind.

Digitized by Google

Dieser Schluss steht in völligem Einklang mit den Versuchen von E. Buckhingham.[1])

Ich kann also keine Erklärung für diese eigenthümliche Wirkung der Halogenionen und weiter für die Frage, weswegen ein Körper in dem einen Lösungsmittel fluorescirt, in dem andern nicht, geben. Neue Versuche müssen hierüber erst eine Entscheidung bringen.

Eine Erklärung lässt sich allerdings aus der Theorie der Fluorescenz von E. v. Lommel entnehmen; derselbe nimmt an, dass in dem einen Fall die Dämpfung solche grossen Werthe annimmt, dass das Fluorescenzlicht im Infraroth liegt, also für unser Auge nicht mehr sichtbar ist, während bei einer kleineren Dämpfungsconstante das Luminescenzlicht im sichtbaren Theil des Spectrums liegt. Ich habe diese Annahme geprüft; zugleich hat sich daran eine experimentelle Prüfung der Grundlagen der v. Lommel'schen Theorie angeschlossen, die im Nachfolgenden geschildert werden soll.

III. Prüfung der v. Lommel'schen Theorie der Fluorescenz.

1. Einleitung.

Zur Erklärung der Fluorescenz macht Hr. E. v. Lommel[2]) zwei Annahmen, nämlich erstens, dass die intramolecularen Schwingungen der Körpertheilchen eine Dämpfung erleiden, welche ihrer Geschwindigkeit proportional ist. Für die gedämpfte Schwingung ergiebt sich die Formel e^{-kt} (sin rt).

Hierin ist k bestimmt durch die Gleichung

$$k = \sqrt{p^2 - r^2},$$

wo $r/2\pi = T$, gleich der Schwingungszahl der unter Widerstand schwingenden Molecüle und $p/2\pi$ gleich der Schwingungszahl ist, mit welcher das Körpertheilchen schwingen würde, wenn es jenem Widerstand nicht unterworfen wäre. Nach der zweiten Annahme, E. v. Lommels, ist die Kraft, welche das durch einfallendes Licht zu Schwingungen erregte Molecül in die Gleichgewichtslage zurückführt, nicht bloss von der ersten, sondern auch von der zweiten Potenz der Elongation

1) E. Buckhingham, Ztschr. f. physik. Chem. **14.** p. 129. 1894.

2) E. v. Lommel, Pogg. Ann. **159.** p. 520. 1876; Wied. Ann. **3.** p. 113. 1878.

Digitized by Google

abhängig.[1]) Entspricht dieselbe den Verhältnissen, so muss eine Verschiebung nach der Seite der negativen Elongation eine andere elastische Kraft entwickeln, als eine Verschiebung nach der Seite der positiven.

Aus diesen beiden Hypothesen folgert E. v. Lommel eine Reihe von Gesetzen, die ihre vollständige Analogie in der Akustik finden, und von denen wir hier diejenigen, die einer experimentellen Prüfung unterzogen werden sollen, mittheilen.

Ist zunächst die Dämpfung $k = 0$, ein idealer Grenzfall, der nach E. v. Lommel nur bei vollkommenen Gasen[2]) vorkommen kann, so lässt sich zunächst der von E. v. Lommel erweiterte Kirchhoff'sche Satz ableiten: Eine Wellenbewegung wird von einem Körper absorbirt, wenn ihre Periode derjenigen gleich ist, in welcher die Körperatome selbst zu schwingen vermögen, und wenn ihre Schwingungszahl halb oder doppelt so gross ist als die, welche der Grundfarbe (entsprechend dem Grundton), eigenthümlich ist, indem sie eben diese Grundfarbe verstärkt. E. v. Lommel bezeichnet dies als die Absorption durch die nächst tiefere und nächst höhere Octave.

Findet dagegen durch irgend eine Ursache eine Dämpfung statt, ist also $k > 0$, so gelten folgende Sätze: Das Maximum der molecularen Absorption findet zwar ebenfalls statt, wenn die Schwingungszahl der einfallenden Welle gleich derjenigen ist, die dem Körperatom eigen wäre, falls dasselbe ohne Widerstand zu schwingen vermöchte, aber die Dämpfung bewirkt, dass die Schwingungszahl der Eigenfarbe (entsprechend dem Eigenton) kleiner ist als diejenige der stärkstabsorbirten Welle, und ferner, dass die Hauptschwingungszahl des Fluorescenzlichtes stets kleiner ist als diejenige der am stärksten erregenden Strahlen. Sowohl dem absorbirten Licht als auch dem Fluorescenzlicht ist jedoch ein Theil des Spectrums gemeinsam; es ist dies das „kritische Gebiet". Ein absor-

---

1) E. v. Lommel, Pogg. Ann. **143.** p. 45. 1871; Wied. Ann. **3.** p. 252. 1876.

2) E. v. Lommel, Wied. Ann. **56.** p. 741. 1895; vgl. dagegen Jaumann, Wied. Ann. **53.** p. 832 .1894 u. **54.** p. 178. 1895; Galitzine, Wied. Ann. **56.** p. 78. 1895.

Digitized by Google

birter Strahl dieses kritischen Gebiets erregt den Körper zum Leuchten und zwar auch in Strahlen, die mehr nach dem violetten Ende des Spectrums gelegen sind, als die absorbirten. Eine Substanz, die ein solches Verhalten zeigt, gehorcht daher nicht der Stokes'schen Regel.

Dass das Fluorescenzlicht nicht homogen, sondern zusammengesetzt ist, auch wenn es durch homogenes Licht hervorgerufen worden ist, folgt aus den Gleichungen von E. v. Lommel durch Zerlegung der gedämpften Schwingung in ein unendliches Continuum von Sinusschwingungen. Diese letztere Annahme ist in letzterer Zeit von verschiedenen Seiten weiter verfolgt worden.

Aber ausser der einen Welle sollte nach der Theorie noch eine jede absorbirt werden, deren Schwingungszahl doppelt oder halb so gross ist, als diejenige der *wirklichen*[1]) Grundschwingung des Körperatoms (indirecte Absorption durch die nächst tiefere Octave). Diese Consequenzen werden im experimentellen Theile eingehend geprüft werden.

Um die Thatsache zu erklären, dass die Mehrzahl der fluorescirenden Substanzen kein „kritisches Gebiet“ besitzen, vielmehr durchweg der Stokes'schen Regel gehorchen, macht E. v. Lommel die Annahme, dass die brechbaren Strahlen theils direct, theils indirect, d. h. durch die nächst tiefere Octave absorbirt werden, und nebst ihren eigenen noch eine Gruppe infrarother Schwingungen erregen. Die Substanz fluorescirt in der Mischfarbe aus den Differenztönen, welche jene brechbaren, schwach leuchtenden oder dunklen mit diesen wenig brechbaren, dunklen Strahlen erzeugen.

Nach den obigen Auseinandersetzungen hat man also zwei Arten von Fluorescenz zu unterscheiden. Die erste Art kann man, den analogen Verhältnissen in der Akustik entsprechend, als „Fluorescenz durch Resonanz“, die zweite Art als „Fluorescenz durch Differenzschwingungen (oder Combinationsschwingungen)“ bezeichnen.

Von den beiden Annahmen E. v. Lommel's ist die eine, dass eine Dämpfung stattfindet, die allgemeinere und von der

1) Im Gegensatze zu dem *idealen* Grundton, den das Atom geben würde, wenn es ohne Widerstand schwingen könnte.

Digitized by Google

speciellen Form der Schwingung unabhängig. Die andere ist dagegen die speciellere, sie setzt einen ganz bestimmten einseitigen Einfluss des Molecüls auf die Schwingung voraus.

Im Folgenden soll nun geprüft werden: 1. ob sich bei fluorescirenden Körpern Absorptionsstreifen und 2. Fluorescenzspectren an den Stellen nachweisen lassen, an denen sie nach der v. Lommel'schen Theorie auftreten müssten; 3. ob die nach der v. Lommel'schen Theorie berechnete Dämpfung mit der experimentell gefundenen übereinstimmt.

2. Apparate und Methoden.

I. *Absorption im Ultraviolett.* Zur Ermittelung der Absorption im Ultraviolett diente folgendes Verfahren: Das Bild von zwischen zwei Spitzen aus Cadmium überspringenden Funken wurde durch eine Quarzlinse auf den Spalt eines Spectralapparates geworfen, dessen Beobachtungsfernrohr eine photographische Schieberkasette enthielt. Die Linsen waren Flussspath-Quarzachromate von Zeiss; das Prisma bestand aus je einem rechts und einem links drehenden Quarzprisma von 30°.[1]) Zuerst wurde das Linienspectrum des Cadmiums und darauf unmittelbar darunter das Absorptionsspectrum der betreffenden Lösung, die sich vor dem Spalt in einem Quarztrog befand, photographirt. Aus den bekannten Wellenlängen der Cadmiumlinien liess sich leicht berechnen, an welchen Stellen des Spectrums die Absorption liegt. Durch Verändern der Dicke von 1—8 mm und Verdünnen der Lösung konnte man leicht einen Ueberblick über die Lagen der Maxima und Minima der Absorption gewinnen.

II. *Absorption im sichtbaren Theil.* Zur Bestimmung der Absorption im sichtbaren Theil des Spectrums diente ein gewöhnlicher Kirchhoff-Bunsen'scher Spectralapparat, der nach bekannten Methoden geaicht war.

III. *Absorption im Infraroth.* Die Absorption im Infraroth wurde nach zwei Methoden bestimmt, nämlich 1. nach dem phosphoro-photographischen Verfahren von Ed. Becquerel[2])

1) Da das Verfahren demnächst von J. Pauer ausführlich beschrieben werden wird, so muss diese kurze Skizze genügen. Vgl. übrigens H. Th. Simon, Wied. Ann. **53**. p. 542. 1894.

2) Ed. Becquerel, Ann. chim. phys. (3) **6**. p. 314. 1843, **22**. p. 244. 1848; E. v. Lommel, Wied. Ann. **20**. p. 355. 1883.

Digitized by Google

und E. v. Lommel, und 2. nach dem bolometrischen. Die Methode von Becquerel hat den grossen Vorzug, dass sie unmittelbar einen Ueberblick über die Absorption gibt, indess eignet sie sich nur zu qualitativ-quantitativen Versuchen, auch gestattet sie nur, die Absorption bis ca. 1500 $\mu\mu$ zu verfolgen.

α) *Versuche nach Becquerel's Verfahren.* Die Anordnung des Versuches war die folgende: Das von einem Heliostaten kommende Licht fiel, nachdem es durch den Spalt gegangen war, auf eine Linse; von hier gelangten die Strahlen auf ein Prisma, durch das sie spectral zerlegt wurden, und schliesslich auf einen Schirm, auf dem Sidot'sche Blende möglichst gleichmässig aufgetragen war.[1])

Nachdem der Schirm belichtet und darauf eine Zeit lang den einzelnen Strahlen des Sonnenspectrums ausgesetzt worden war, konnte man deutlich drei Banden erkennen, deren Wellenlängen aus den Angaben von H. Becquerel[2]) bestimmt wurden. Hiernach wurde das Spectrum geaicht.

β) *Das bolometrische Verfahren.* Bei der Verwendung des Bolometers habe ich genau das von Snow[3]), Rubens[4]) u. A. ausgearbeitete Verfahren befolgt. Die Strahlen einer intensiven Lichtquelle (Linnemann'schen Zirkonbrenners) wurden durch eine Linse in der Spaltebene des Spectrometers vereinigt; dieselben wurden durch ein Prisma zerlegt und traten dann in das Ocular ein, das an Stelle des Fadenkreuzes den wärmeempfindlichen Widerstand eines Bolometers enthielt. Die Grösse der Strahlungsintensität im Roth und Ultraroth wurde durch die Galvanometerausschläge gemessen. Prisma und Linsen bestanden aus Glas, da es für meine Zwecke genügte, die Absorption bis zu 2 μ zu verfolgen. Anordnung und Fassung der Bolometerwiderstände war die bekannte; der Widerstand des belichteten Theiles war 5 Ω. Zur Bestimmung der Temperaturempfindlichkeit wurde die von Ångström[5]), Rubens und Ritter[6]) beschriebene Anordnung benutzt; 1 mm Aus-

1) Sidot'sche Blende, bezogen von Dubosq in Paris.

2) H. Becquerel, Compt. rend. **96.** p. 1215. 1852; Ann. chim. phys. (5) **30.** p. 6. 1883; Beibl. **3.** p. 699. 1879.

3) B. W. Snow, Wied. Ann. **47.** p. 208. 1892.

4) Rubens, Wied. Ann. **40.** p. 62. 1890.

5) Ångström, Wied. Ann. **48.** p. 497. 1893.

6) Rubens u. Ritter, Wied. Ann. **40.** p. 62. 1890.

Digitized by Google

schlag entsprach $^1/_{35600}{}^0$ C. Für meine Zwecke war diese Empfindlichkeit vollständig ausreichend.

Für die Herstellung und Abgleichung der Widerstände für die beiden anderen Zweige der Wheatstone'schen Brücke wurde das von Snow[1]) beschriebene Verfahren benutzt; die Einzelheiten können daher hier übergangen werden.[2])

Auf einen Punkt, nämlich auf das Wandern des Galvanometermagnets, möchte ich noch mit ein paar Worten zurückkommen, da die Beseitigung desselben die Hauptschwierigkeiten beim Arbeiten mit dem Bolometer bildet. Die meisten Beobachter erwähnen, dass schon nach $^1/_4$ Stunde, nachdem der Strom durch das Bolometer und die übrigen Widerstände hindurchgegangen, der Magnet eine constante Lage annimmt.

Ich habe dies niemals erreichen können, trotzdem ich meinen Apparat mehrfach auseinandergenommen und mit verschiedenen Widerständen wieder aufbaute. Nach vielen vergeblichen Versuchen zeigte es sich, dass die Nulllage erst constant wurde, als 12 Stunden lang der Strom durch das Bolometer geflossen war. Der Grund, weswegen mein Apparat sich so verschieden von den aller anderen Beobachter verhielt, habe ich nicht auffinden können.

IV. *Bestimmung der Fluorescenz.* Um die Wellenlängen des Fluorescenzspectrums zu bestimmen, wurde das von E. v. Lommel angegebene Verfahren benutzt. Die Strahlen einer Lichtquelle fielen streifend auf einen Trog mit dem fluorescirenden Körper. Gegenüber dem Trog stand der Spectralapparat. Auf diese Weise war jedes fremde Licht, namentlich das an den Glaswänden reflectirte, unschädlich gemacht.

---

1) Snow, Wied. Ann. 47. p. 208. 1892.

2) Eine vorzügliche Zusammenstellung der bei bolometrischen Arbeiten bisher benutzten Verfahren hat A. Hupe: Bolometrische Arbeiten, Beilage zum Programm der Realschule zu Charlottenburg 1894 (Berlin, Mayer & Müller's Verlag) gegeben. Wegen der Einzelheiten des von mir benutzten Verfahrens sei auf diese Abhandlung sowie auf die Arbeiten von Ångström, Snow, Rubens, Paschen u. A. verwiesen.

Digitized by Google

3. Resultate.

A. Vergleich der Absorptionsspectra mit den theoretisch berechneten.

An verschiedenen Stellen seiner Abhandlungen hat E. v. Lommel die Wellenlängen berechnet, welche gewisse fluorescirende Körper nach seiner Theorie absorbiren müssten. Ich habe gerade diese Substanzen gewählt; es sind dies Magdalaroth, Aesculin, Chininbisulfat, Chininsulfat und Fuchsin. Im Folgenden sind die Resultate der Beobachtungen mit den von der Theorie verlangten Absorptionsstreifen zusammengestellt.

Magdalaroth.

E. v. Lommel erklärt die Fluorescenz des Magdalaroths[1]) dadurch, „dass sein Molecül mit den Schwingungszahlen des Roth, Orange und Gelb von 620—550 $\mu\mu$ zu schwingen vermöge, dagegen nur in den nächst tieferen Octaven des Gelbgrünen, Grünen, Blauen und Violetten, wobei nicht ausgeschlossen bleibt, dass auch für das genannte Roth, Orange und Gelb noch die tiefere Octave mitklingt. Die Absorption erfolgt also im grössten Theil des Spectrums durch die nächst tiefere Octave, nur zwischen 620—550 $\mu\mu$ auch durch Einklang.

Durch jede absorbirte *einfache* Wellenbewegung, sei dieselbe roth oder grün oder violett, wird das Molecül in die nämliche, ihm eigenthümliche, zusammengesetzte schwingende Bewegung versetzt oder darin bestärkt, und zwar am lebhaftesten durch die Wellen, welche am vollkommensten absorbirt werden. Da von den sichtbaren Strahlen das Roth, Orange und Gelb zu den Eigentönen des Molecüls gehören, so wird es, lebhaft bewegt, in einer aus diesen Farben gemischten Farbe fluoresciren, während die ebenfalls mitklingenden tieferen Octaven als zum unsichtbaren infrarothen Theil des Spectrums gehörig für unser Auge unvernehmbar bleiben. Die Maxima der Fluorescenz müssen auf die nämlichen Theile des Spectrums fallen, in welchen Maxima der Absorption auftreten, also in unserem Fall das Hauptmaximum in den Bereich der selbst

1) E. v. Lommel, Pogg. Ann. **143.** p. 34—35. 1871.

Digitized by Google

in verdünnter Lösung stark absorbirten gelbgrünen Strahlen, ein zweites weniger ausgeprägtes Maximum zwischen *E* und *b″*.“

Die Theorie verlangt also Absorption zwischen 620—550 $\mu\mu$ und ca. 1100—840 $\mu\mu$. Der Versuch ergab: 0,02 proc. Lösung, Absorption zwischen 590—490 $\mu\mu$; zwischen 490—460 $\mu\mu$ war sie beinahe durchsichtig, darauf wieder starke Absorption; 0,01 proc. Lösung, Absorption zwischen 585—530 $\mu\mu$, von 530—440 $\mu\mu$ an schwache Absorption, darauf wieder vollständige Dunkelheit. Zwischen 2000—620 $\mu\mu$ konnte ich entgegen der Theorie keine Absorption constatiren.

In betreff des Fluorescenzspectrums und der genauen Curve der Absorption verweise ich auf die Abhandlungen von v. Lommel, Hagenbach und Stenger, mit denen im allgemeinen meine Messungen übereinstimmen.

Aesculin.

Nach E. v. Lommel[1]) „werden die ultravioletten Strahlen direct absorbirt, ferner noch Strahlen, welche dem unsichtbaren, infrarothen Theil des Spectrums angehören. Diese infrarothen Schwingungen wirken mit jenen dunkelblauen, violetten und ultravioletten Schwingungen zusammen und erzeugen Combinationsschwingungen. Die Schwingungszahlen[2]) jener direct absorbirten brechbaren Strahlen seien etwa zwischen 725 und 1100 Billionen pro Secunde enthalten, die der im Molecül erregten ultrarothen Schwingungen zwischen 370 und 400 Billionen, so werden die daraus hervorgehenden Differenztöne das Bereich von 325—730 Billionen umfassen, d. h. das von dem Molecül ausstrahlende Fluorescenzlicht wird nebst ultrarothen Strahlen alle Farben des sichtbaren Spectrums aufweisen“.

Aus meinen Photographien (stärkste Concentration 0,05 Proc. und 8 mm Schichtdicke) ergiebt sich folgendes Bild von der Absorption. Die Absorption beginnt bei ca. 410 $\mu\mu$, erreicht ein Maximum bei ca. 361 $\mu\mu$, fällt darauf, bis sie bei ca. 257 ein Minimum erreicht, um darauf wieder zu steigen. Das Fluorescenzspectrum erstreckt sich von ca. 650—425 $\mu\mu$; es

1) E. v. Lommel, l. c. p. 39. 1871.
2) E. v. Lommel, l. c. p. 41. 1871.

Digitized by Google

besitzt entsprechend den beiden Absorptionsmaxima zwei Fluorescenzmaxima, welche bei ca. 525 und 450 $\mu\mu$ liegen.

Eine Absorption im Infraroth fand nicht statt, während die Theorie, wie schon erwähnt, eine solche zwischen 370 und 400 Billionen verlangt. Es lässt sich also in diesem Fall die Fluorescenz nicht auf „Differenztöne" zurückführen.

Zu dem gleichen Resultat ist früher Wesendonck[1]) gelangt nach Versuchen über die Absorption von Aesculinlösungen nach der phosphorophotographischen Methode.

Chininbisulfat.

Hr. v. Lommel hat die Wellenlängen, welche nach seiner Theorie das Chininbisulfat absorbiren müsste, nicht berechnet; da aber auch bei diesem Körper die Fluorescenz durch Differenzstöne zu Stande kommen soll und die Absorption der des Aesculins sehr ähnlich ist, so müsste auch die Absorption im Infraroth ungefähr die Wellen umfassen, welche das Aesculin absorbiren sollte, nämlich die mit den Schwingungszahlen 370—400 Billionen in der Secunde.

Das Chininbisulfat (höchste Concentration 0,1 Proc. in 8 mm Schichtdicke) absorbirt von 400 $\mu\mu$ an, das Maximum liegt zwischen 340—326 $\mu\mu$; von 298—259 $\mu\mu$ ist die Lösung ziemlich durchlässig, das weitere Ultraviolett wurde vollkommen absorbirt. Das Chininbisulfat besitzt also zwei Absorptionsmaxima. Im Infraroth wurde dagegen nichts absorbirt.

Entsprechend dem Absorptionsspectrum zeigt das Fluorescenzlicht zwei durch ein sehr schwaches Minimum getrennte Maxima. Der Anfang desselben liegt bei 550 $\mu\mu$, das Minimum bei 525 $\mu\mu$; das nächste Maximum bei 460 $\mu\mu$, das Ende bei 420 $\mu\mu$.

Da, wie schon erwähnt, im Infraroth keine Absorption stattfindet, so versagt auch bei diesem Körper v. Lommel's Theorie.

Chininsulfat.

Die Absorption beginnt bei 362 $\mu\mu$, steigt bis zu einem wenig ausgesprochenen Maximum bei 328 $\mu\mu$, und fällt darauf wieder; von 250 wird selbst von sehr verdünnten Lösungen

1) Wesendonck, Wied. Ann. **23**. p. 548. 1884.

Digitized by Google

alles weggenommen. Im Infraroth fand keine Absorption statt. Die Absorption unterscheidet sich also von der des Chininbisulfats hauptsächtlich dadurch, dass sie mehr nach dem Ultraviolett gerückt ist.

Entsprechend dem Absorptionsspectrum ist das Fluorescenzlicht sehr viel violetter als das des Chininbisulfats. Eine genaue Messung desselben war mir wegen der Lichtschwäche nicht möglich; ich verzichte daher darauf, meine Zahlen anzugeben.

Jedenfalls lässt sich aus dem Beobachtungsmaterial der Schluss ziehen, dass auch bei dieser Substanz die Fluorescenz nicht durch „Differenztöne" zu Stande kommt.

B. Vergleich des Fluorescenzspectrums mit dem theoretich berechneten.

Fuchsin.

Während die obigen Körper alle fluoresciren, zeigt die grosse Mehrzahl der im sichtbaren Theil des Spectrums absorbirenden Körper keine Fluorescenz. Aus Lommel's Theorie lassen sich zwei Gründe dafür anführen, dass ein absorbirender Körper kein Licht emittirt; entweder absorbirt er die leuchtenden Strahlen nur durch die nächst tiefere Octave, dagegen keine durch Einklang und besitzt infolge dessen auch nicht die Fähigkeit, leuchtende Schwingungen auszusenden, oder die Dämpfung, welche das Molecül durch irgend welche Ursachen in der Lösung erleidet, ist so gross, dass das Fluorescenzspectrum im Infraroth liegt, also für unser Auge nicht direct wahrnehmbar ist. Für das Fuchsin, welches in wässriger Lösung bekanntlich nicht fluorescirt, hat v. Lommel[1]) die erste Annahme gemacht. Ich habe beide auf ihre Richtigkeit hin geprüft.

Das Fuchsin besitzt in sehr verdünnter Lösung einen Absorptionsstreif zwischen 515—555 $\mu\mu$, es absorbirt also hauptsächlich das Grün. Im Infraroth findet keine Absorption statt; es absorbirt also jedenfalls das Fuchsin durch Einklang, und wird daher die erste Annahme v. Lommel's durch den Versuch nicht bestätigt.

1) E. v. Lommel, l. c. p. 35. 1871.

Digitized by Google

Um eine eventuelle Fluorescenz im Infraroth nachzuweisen, wurde ein Linnemannbrenner so aufgestellt, dass seine Strahlen einen mit Wasser gefüllten Trog streiften. Vor den Trog wurde eine Linse gebracht, in deren Brennpunkt sich das Bolometer befand. Nach Entfernung eines Schirms, der das diffus reflectirte Licht von dem Bolometer abhielt, zeigte die Galvanometernadel einen Ausschlug. Nachdem etwas Fuchsin in dem Wasser gelöst war, zeigte das Galvanometer dieselbe Ablenkung wie vorher. Dass man in der That auf diese Weise eine Fluorescenz nachweisen kann, beweisen Versuche mit Magdalaroth, die genau in der eben angegebenen Weise angestellt waren. Die Differenz der Ausschläge, nachdem der Trog einmal mit Alkohol, das andere Mal mit Magdalaroth gefüllt war, betrug 10 mm.

Es lässt sich allerdings gegen diese Versuche der Einwand erheben, dass das Fluorescenzlicht des Fuchsins im Infraroth nicht sehr intensiv gewesen sei, sodass eine Einwirkung auf das Bolometer nicht stattfinden konnte. Dies wird jedoch durch die auf p. 106 beschriebenen Versuche widerlegt, aus denen hervorgeht, dass die Fluorescenz des Fuchsins unter bestimmten Verhältnissen sehr intensiv werden kann und stets nur die Farben Gelb mit etwas Roth umfasst, sodass es ausgeschlossen erscheint, dass die Fluorescenz auch im Infraroth liegen kann.

III. Vergleichung der mittels der Lommel'schen Theorie berechneten Dämpfung mit der experimentell gefundenen.

Während E. v. Lommel[1]) und später Jaumann[2]), Garbasso[3]) u. A. die Dämpfung herangezogen haben, hauptsächlich um die Verbreiterung der Spectrallinien, das continuirliche Spectrum und die sogenannte multiple Resonanz bei electrischen Schwingungen zu erklären, haben andere Forscher wie E. Wiedemann[4]) und O. Knoblauch[5]) den Einfluss der Däm-

1) E. v. Lommel, Wied. Ann. **56.** p. 741. 1895.
2) Jaumann, Wied. Ann. **53.** p. 832. 1894; **54.** p. 178. 1895.
3) Garbasso, Atti R. Acc. delle Scienze Torino **30.** p. 100 bis 106. 1895.
4) E. Wiedemann, Wied. Ann. **38.** p. 177. 1889.
5) O. Knoblauch, Wied. Ann, **54.** p. 195. 1895.

Digitized by Google

pfung auf die Intensität des Fluorescenzlichtes in erhöhtem Maasse in Betracht gezogen. Es fragt sich nun, ob die aus den Theorien von v. Lommel berechneten Dämpfungen übereinstimmen mit den Dämpfungsconstanten, die man aus der Dauer des Nachleuchtens nach Entfernung der erregenden Ursache, d. h. aus der Phosphorescenz ermitteln kann.

Da nach v. Lommel bei den Fluorescenzen „erster Art“ die dunkelste Stelle im Absorptionsspectrum die Lage der ungedämpften Eigenschwingung der fluorescirenden Substanzen angiebt und das Fluorescenzlicht die zu dieser Absorption gehörige gedämpfte Lichtemission ist, so braucht man nach ihm, um die Dämpfungsconstante dieser Körper zu berechnen, nur die Schwingungszahlen oder die Wellenlängen einerseits des Absorptionsmaximums, andererseits des Intensitätsmaximums im Spectrum des Fluorescenzlichtes zu ermitteln.

Die so berechnete Dämpfungsconstante, welche die Reciproke der Zeit ist, bis zu der die Intensität auf $1/e$ herabsinkt, muss übereinstimmen mit der aus der Dauer des Nachleuchtens ermittelten.

Um dies zu prüfen, habe ich, da keine Substanz in flüssiger Lösung Phosphorescenz zeigt, die fluorescirenden Körper nach dem Vorgang von E. Wiedemann[1]) durch Eintrocknenlassen in Gelatine zum Nachleuchten gebracht. Auch bei den so dargestellten festen Lösungen kann man aus den Absorptions- und Fluorescenzmaxima nach der v. Lommel'schen Theorie die Dämpfung berechnen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie E. v. Lommel[2]) angegeben hat. Zur Berechnung der Dämpfungsconstanten k habe ich die jüngst abgeleitete Formel von v. Lommel[3]) benutzt:

$$k = \frac{\pi v}{\lambda^2 \lambda_1} \sqrt{(\lambda_1^2 + 3\lambda_0^2)(\lambda_1^2 - \lambda_0^2)}\,,$$

hier bedeuten λ_0 die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, λ_1 die des Fluorescenzmaximums und schliesslich v die Lichtgeschwindigkeit im freien Aether.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34.** p. 446. 1888.
2) Vgl. E. Linhardt, Diss. Erlangen p. 8. 1882.
3) E. v. Lommel, Wied. Ann. **56.** p. 744. 1895.

Digitized by Google

	λ_1	λ_0	$k = 10^{13} . \sec^{-1} x$
Naphtalinroth in Wasser	0,000593	0,000571	89,8
Naphtalinroth in Gelatine	0,000608	0,000580[1])	94,5
Purpurin in Aether	0,000544	0,000522	102,7
Purpurin in Alaun	0,000572	0,000546	104,2
Purpurin in Gelatine	0,000593	0,000550	106,2
Eosin in Wasser	0,000543	0,000518	110,5
Eosin in Gelatine	0,000550	0,000522	112,1
Fluoresceïn in Wasser	0,000517	0,000495	111,2
Fluoresceïn in Gelatine	0,000519	0,000494	114,4
Uranglas	0,000535	0,000497	143,0

Sämmtliche Gelatinepräparate leuchteten ziemlich lange nach, ungefähr $^1/_2$ bis 1 Sec.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die berechneten Dämpfungsconstanten sowohl in wässriger, als auch in Gelatinelösung von gleicher Grössenordnung oder mit anderen Worten, die Intensität des Phosphorescenzlichtes müsste der Theorie nach in beiden Fällen gleich schnell auf 0 herabsinken. Dies ist jedoch, wie die Versuche ergaben, nicht der Fall; denn in wässriger Lösung zeigte keins der untersuchten Präparate ein Nachleuchten, während dasselbe in fester Lösung ziemlich lange anhielt.

Da nun aus meinen Versuchen über die Fluorescenz von festen Lösungen (p. 106) hervorgeht, dass in den meisten Fällen das Lösungsmittel nur auf die *Intensität* des Fluorescenzlichtes von Einfluss ist und nur in geringem Grade das Luminescenzlicht selbst verändert, so liegt es nahe, anzunehmen, dass die von E. v. Lommel berechnete Dämpfung im wesentlichen nur von Vorgängen innerhalb des Molecüls herrührt und kaum in Zusammenhang steht mit der intermolecularen Dämpfung, welche für die Phosphorescenz von besonderer Wichtigkeit ist.

Schluss.

Aus den obigen Versuchen folgt, dass bei den untersuchten Körpern die Absorptions- und Fluorescenzspectra nicht die Lage haben, wie sie die v. Lommel'sche Theorie verlangt, und ferner, dass auch die theoretisch berechneten Dämpfungsconstanten nicht mit den experimentell gefundenen überein-

1) Fluorescenz war nicht sehr intensiv.

Digitized by Google

stimmen. Es scheint also die Auffassung v. Lommel's, nach der die Fluorescenz durch Resonanz- und Differenzschwingungen zu Stande kommen soll, nicht ohne weiteres durch den Versuch bestätigt zu werden. Die Ursache hierfür dürfte darin liegen, dass die in so scharfsinniger Weise von E. v. Lommel herbeigezogenenen Analogien zwischen akustischen und optischen Phänomenen nicht in allen Punkten ausreichend sind. Gleichwohl enthalten die Abhandlungen von v. Lommel eine solche Fülle von richtigen Gedanken, dass ihr Studium auf jeden äusserst anregend wirkt. Hat doch gerade in jüngster Zeit der von v. Lommel zuerst in die Lehre vom Leuchten eingeführte Gedanke, dass die Molecüle beim Schwingen eine Dämpfung erleiden, die schönsten Früchte gezeitigt, sodass die Vermuthung naheliegt, dass dieser Begriff von fundamentaler Bedeutung für alle Luminescenzerscheinungen ist.

V. Ergebnisse.

1. Alle Körper vermögen zu fluoresciren, falls man sie nur in das geeignete Lösungsmittel hineinbettet.

2. Die Körper fluoresciren im allgemeinen nur so lange, als dieselben gelöst sind. Auf Wolle, Papier, Seide etc., wo wir es mit Adsorptionsvorgängen zu thun haben, ist die Fluorescenz fast stets vernichtet.

3. Die v. Lommel'sche Theorie der Fluorescenz wird durch die Versuche nicht bestätigt.

In Betreff der übrigen Ergebnisse muss auf p. 114—117 verwiesen werden.

Erlangen, Physikal. Institut im Februar 1896.

Digitized by Google

7. *Theoretische Untersuchungen über Licht;* *von Paul Glan.*

VIII. Schwache Absorption von übervioletttem Licht.

Wir wollen jetzt den Vernichtungsindex $j:4\,l$ für bisher nicht behandelte Stoffe für diejenigen Strahlen aufsuchen, deren Schwingungsdauer mit derjenigen sehr rasch schwingenden übervioletten Lichtes übereinstimmt, unter der Annahme, dass sie für diese Wellen als schwach absorbirend in dem bisher angegebenen Sinne betrachtet werden können. In diesem Falle kann die Gleichung (III) der vorherigen Untersuchungen zur näherungsweisen theoretischen Bestimmung des Vernichtungsindex $j:4\,l$ angewandt werden und es soll das im Folgenden für Wellen der in diesen Untersuchungen besprochenen Wellenbewegung geschehen, deren Länge im Weltenraume $0{,}0_5 5$ cm beträgt.

Muskel.

Der Leitungsindex für Wärme k ist nach Adamkiewicz zweimal kleiner als der des Wassers. Unter Zugrundelegung des zuvor angegebenen ermittelten Werthes dieses Leitungsindex für Wasser finde ich danach den Leitungsindex des Muskels für Wärme gleich $0{,}0_3 6585$. Die specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck ist nach Adamkiewicz beim Muskel 0,7692, nach Rosenthal 0,825; sie kann also im Mittel für den Muskel gleich 0,7971 gesetzt werden. Für seine Dichte s fand ich als Mittel mehrerer Bestimmungen derselben den Werth 1,07. Den Brechungsindex des Muskels, für den mir ein durch Versuche bestimmter Werth desselben nicht bekannt wurde, habe ich nach der besonders von Landolt nachgewiesenen Regel berechnet, dass das Refractionsäquivalent der Mischung gleich der Summe derjenigen der Bestandtheile ist. Hierbei ist der Muskel zusammengesetzt betrachtet aus 78 Proc. Wasser und einem festen Bestandtheile, als dessen Hauptmasse Myosin anzusehen ist. Für den zu dieser Berechnung erforderlichen Werth des Brechungs-

Digitized by Google

index des Myosins, eines eiweissartigen Körpers, habe ich den des Eiweisses des Huhnes angenommen, denn Vitellin, das Albumin des Eigelbs, scheint dem Myosin verwandt; nach Brewster ist der Brechungsindex desselben 1,361. Nach jener Regel ergiebt sich danach der Brechungsindex des Muskels gleich 1,3452 und für seinen Vernichtungsindex demnach die Gleichung:

$$j:4\,l = 0{,}04942 \quad \text{für} \quad 4\,l_0 = 0{,}0_5 5 \text{ cm.}$$

Mit diesem Werthe desselben bestimmt sich der Schwächungsindex des Muskels $\varepsilon^{-j:2l}$ zu 0,9060. Eine Schicht von 1 cm Dicke würde also danach etwa ein Zehntel der betrachteten Wellenbewegung vernichten und *der Muskel verhielte sich diesen Wellen gegenüber* ähnlich, *wie gegen die von Röntgen entdeckten Strahlen.*

Für *Glas* ergiebt sich mit den früher mitgetheilten Werthen von k, n, s, c_p für die Wellenlänge $4\,l_0 = 0{,}0_5 5$ cm im Weltenraume, der Vernichtungsindex $j:4\,l$ gleich 0,3902 und der Schwächungsindex zu 0,3389. Es würde also die Stärke dieser Wellenbewegung beim Fortschreiten um 1 cm auf ein Drittel der anfänglichen Stärke abgeschwächt. Es *vernichtet* folglich *diese Wellen stärker als der Muskel. Die hier betrachtete Wellenbewegung verhält sich demnach diesen Stoffen gegenüber wie die von Röntgen entdeckten Strahlen,* denn Spies konnte einen in eine Hand eingedrungenen Glassplitter, der in ihr verwachsen war, vermittelst dieser schattenwerfenden Strahlen photographisch wiedergeben.

Marmor.

Der Leitungsindex für Wärme ist angegeben zu

0,00728 von K. Yamagawa
0,0017 im Polytechnischen Notizblatt
0,00115 von Forbes
0,0048 „ Péclet
0,0097 „ Depretz
0,0077 „ Depretz
0,0047—0,0056 für oberschlesischen Marmor
0,005873 für carrarischen Marmor von G. Grassi

0,005419 im Mittel.

Seine Dichte ist im Mittel 2,685 und seine specifische Wärme im Mittel der wenig abweichenden Bestimmungen von Thoulet

Digitized by Google

und Lagarde und Regnault 0,21404 bei constantem Atmosphärendruck. Aus Messungen der verhältnissmässigen Stärke des unter verschiedenen Einfallswinkeln von schwarzem polirten Marmor gespiegelten Lichtes von Bouguer habe ich den Brechungsindex des Marmors mit Hülfe der Fresnel'schen Formeln zu 1,348 bestimmt. Danach ergiebt sich für die Wellenlänge $4\,l_0 = 0{,}0_5 5$ cm für Marmor:

$$j : 4\,l = 0{,}6075.$$

Der kohlensaure Kalk schwächt danach die betrachtete Wellenbewegung viel mehr als Fleisch. Der Schwächungsindex $\varepsilon^{-j:2l}$ ist danach 0,2967.

Gyps.

Der Leitungsindex für Wärme ist nach Péclet $0{,}0_2 11945$ und nach G. Grassi für Gypspaste $0{,}0_3 9174$, und also im Mittel beider Bestimmungen gleich $0{,}0_2 1056$. Die Dichte des Gypses ist 2,32 und seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck nach Kopp 0,259, nach Neumann 0,2728, also letztere im Mittel gleich 0,2659. Die Doppelbrechung des zweiaxigen Gypses ist schwach und wir werden deshalb näherungsweise auf ihn die für Nichtkrystalle gültige Formel (III) anwenden können. Als Mittel seiner nicht sehr verschiedenen Hauptbrechungsindices nach Dufet für die Fraunhofer'sche Linie G ergiebt sich der Werth 1,53418. Mit diesen Werthen wird:

$$j : 4\,l = 0{,}1664 \quad \text{für} \quad 4\,l_0 = 0{,}0_5 5 \text{ cm}$$

und der Schwächungsindex des Gypses $\varepsilon^{-j:2l}$ wird danach 0,7170. Auch *der wasserhaltige schwefelsaure Kalk schwächt* demnach die betrachtete Wellenbewegung *in stärkerem Maasse als Fleisch.*

Anhydrit.

Der Leitungsindex desselben für Wärme ist nach J. Thoulet 0,01267. Seine Dichte ist 2,96, die des geglühten Gypses 2,97, sie kann also im Mittel zu 2,965 angenommen werden. Die specifische Wärme des geglühten Gypses bei constantem Atmophärendruck ist nach Regnault 0,19656, diejenige des wasserfreien schwefelsauren Kalkes gleich 0,178 nach Kopp; c_p kann beim Anhydrit demnach gleich 0,18756 genommen werden. Die Doppelbrechung des zweiaxigen Anhydrits ist zwar stärker

Digitized by Google

als die des Gypses, aber nicht so bedeutend, dass nicht zur Erlangung eines ersten Näherungswerthes für den Vernichtunngsindex $j:4l$ die für Nichtkrystalle geltende Gleichung (III) angewandt werden könnte. Als Mittelwerth der von M. Lévy und Lacroix angegebenen Werthe der Hauptbrechungsindices des Anhydrits für die Fraunhofer'sche Linie F ergiebt sich 1,59142. Danach wird der Vernichtungsindex

$$j:4l = 0{,}2420 \quad \text{für} \quad 4\,l_0 = 0{,}0_5 5 \text{ cm}$$

und der Schwächungsindex für diese Wellenlänge der betrachteten Wellenbewegung gleich 0,6163.

Der wasserfreie schwefelsaure Kalk schwächt also diese Wellenbewegung viel *mehr als der Muskel.*

Horn (Haare, Nägel, Epidermis, Hufe, Federn).

Horn, Haare, Nägel[1], Epidermis, Hufe, Federn sind chemisch sehr nahe gleich und wir werden deshalb die nach der vorigen Theorie für Horn erhaltenen Werthe annähernd auch für die anderen Stoffe gültig ansehen können. Für Horn besitzen wir die Kenntniss der meisten zur theoretischen Berechnung des Schwächungsindex nöthigen physikalischen Daten. Den Leitungsindex für Wärme bestimmte Forbes zu $0{,}0_4 870$. Seine Dichte ist nach Kapff 1,295, sein Brechungsindex nach Brewster 1,565, nach Wollaston 1,58, also im Mittel 1,5725. Seine specifische Wärme berechnete ich aus seiner chemischen Zusammensetzung nach Neumann's Regel gleich 0,2238. Danach ergiebt sich der Schwächungsindex und der Vernichtungsindex

$$j:4l = 0{,}03071 \quad \text{für} \quad 4\,l_0 = 0{,}0_5 5 \text{ cm}$$

und

$$\varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9404 \quad \text{für} \quad 4\,l_0 = 0{,}0_5 5 \text{ cm.}$$

Nägel, Epidermis, Haare, Horn, Hufe, Federn sind danach für die betrachtete Wellenbewegung in gleichem Maasse oder etwas mehr durchlässig als der Muskel.

Holz.

Die verschiedenen Holzarten zeigen verschiedenes physikalisches Verhalten nach verschiedenen Richtungen; die Be-

Digitized by Google

stimmung ihrer Vernichtungsindices in der bisherigen Weise kann deshalb nur als eine erste, ein mittleres gleiches Verhalten der Hölzer nach verschiedenen Richtungen annehmende, betrachtet werden.

Kiefernholz. Sein Leitungsindex für Wärme nach der Lösung ist nach Forbes gleich $0{,}0_3 30$ und im Radius $0{,}0_4 88$, als sein mittlerer Werth ergiebt sich demnach $0{,}0_3 194$. Die Dichte des ganz trockenen Kiefernholzes habe ich gleich 0,588 genommen. Da Cellulose der Hauptbestandtheil aller Pflanzen ist, nehme ich dessen Brechungsindex als den des Holzes.

Aus der bekannten chemischen Zusammensetzung der Cellulose habe ich nach der vor allem von Landolt gegebenen Regel zur Ermittelung des Refractionsäquivalentes eines zusammengesetzten Körpers aus den Refractionsäquivalenten seiner Bestandtheile unter Benutzung der von Landolt und Haagen angegebenen Werthe der Refractionsäquivalente der chemischen Elemente, aus denen die Cellulose besteht, das Brechungsvermögen derselben ermittelt und dann unter Zugrundelegung des mittleren specifischen Gewichtes mehrerer lufttrockenen Holzarten nach Karmarsch, das sich danach zu 0,7586 ergiebt, den Brechungsindex der Cellulose zu 1,2489 bestimmt. Die specifische Wärme des Kiefernholzes bei constantem Atmosphärendruck habe ich gleich dem Mittel derjenigen des Eichenholzes und Tannenholzes genommen, die von Mayer beziehlich zu 0,570 und 0,654 bestimmt wurden, also gleich 0,612 gesetzt, weil seine Dichte etwa die mittlere der letzten beiden Holzarten ist. Danach ergiebt sich der Vernichtungsindex des Kiefernholzes für die Wellenlänge $4\,l_0 = 0{,}0_5 5$ cm im Weltall

$$j:4\,l = 0{,}02762;$$

der Schwächungsindex für diese Wellenlänge der betrachteten Wellenbewegung gleich 0,9462. Demnach *lässt ein Brett von Kiefernholz von 1 cm Dicke 94,6 Proc. der auffallenden Strahlen hindurch und ein Block dieses Holzes von einem Decimeter Dicke 57,55 Proc.*

Es verhält sich also Kiefernholz diesen Strahlen gegenüber, wie gegen die von Röntgen entdeckten, der dicke Holzblöcke für letztere noch durchlässig fand.

Digitized by Google

Nussholz. Der Leitungsindex für Wärme ist von G. Grassi zu $0{,}0_3 4650$ und von Lees für Wallnussholz zu $0{,}0_3 36$ bestimmt worden und sein mittlerer Werth ergiebt sich danach gleich $0{,}0_3 4125$. Die Dichte des Nussholzes wird von G. Grassi zu 0,666, nach einer anderen Angabe gleich 0,68 angegeben; sie wird danach im Mittel 0,673. Da sie nahe gleich der des Eichenholzes ist, habe ich als specifische Wärme des Nussholzes diejenige des Eichenholzes 0,570 genommen. Danach wird der Vernichtungsindex des Nussholzes

$$j:4\,l = 0{,}05508 \quad \text{für} \quad 4\,l_0 = 0{,}0_5 5 \text{ cm}$$

und sein Schwächungsindex $\varepsilon^{-j:2l}$ gleich 0,8958. Ein Brett aus Nussholz von 1 cm Dicke lässt folglich 89,58 Proc. der auffallenden Strahlen hindurch, ein Block von Nussholz von 1 dm Dicke 33,24 Proc.

Nussholz ist also für die hier betrachteten Strahlen beträchtlich undurchlässiger als Kiefernholz. Auch die von Röntgen entdeckten verhalten sich diesen beiden Holzarten gegenüber in gleicher Weise. Nach Versuchen von Schultz-Henke lässt Kienholz, stark von Harz durchdrungenes Kiefernholz, letztere Strahlen gut hindurch, Nussbaumholz ist jedoch für sie erheblich undurchlässiger.

Mahagoniholz. Das in den Handel gebrachte Mahagoniholz soll sich durch Härte, Dichte, Feinheit des Gefüges sehr unterscheiden. Der mit bestimmten Werthen der physikalischen Constanten berechnete Vernichtungsindex des Mahagoniholzes wird deshalb nur als ein im Mittel für verschiedene derartige Holzarten geltender zu betrachten sein. Die Dichte des Mahagoniholzes nahm ich zu 1,06 an. Für seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck setzte ich diejenige des gleichfalls sehr schweren und harten Palmenholzes, die A. Zinger und J. Schtschegljaew zu 0,4194 bestimmte. Mit diesen Werthen ergiebt sich

$$j:4\,l = 0{,}05416$$

und der Schwächungsindex gleich 0,8974, das Schwächungsverhältniss für eine Schicht Mahagoniholz von 1 dm Dicke zu 33,85 Proc. hindurchgegangenen Strahlen von den auffallenden.

Digitized by Google

Das Mahagoniholz schwächt also die hier untersuchte Wellenbewegung stärker als Kiefernholz oder Kienholz. Nach den Versuchen von Schultz-Henke ist jedoch Mahagoniholz auch für die von Röntgen entdeckten Strahlen weniger durchlässig als Kienholz.

Pappelholz. Die Dichte desselben gibt G. Grassi zu 0,545 an, ausserdem fand ich sie zu 0,38 angegeben; daraus folgt als mittlerer Werth der Dichte 0,4625. Da es hierin dem Tannenholz gleicht, habe ich für seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck diejenige des Tannenholzes 0,654 genommen, Den Leitungsindex für Wärme bestimmte G. Grassi zu $0{,}0_3 4159$. Danach wird

$$j:4l = 0{,}07042,$$

sein Schwächungsindex 0,8685; eine Schicht Pappelholz von 1 dm Dicke lässt 24,46 Proc. des auffallenden Lichtes hindurch.

Tannenholz. Die Dichte der Edeltanne wird zu 0,45, diejenige der Rothtanne zu 0,498, die von Tannenholz von Karmarsch zu 0,481 im trockenen Zustande angegeben und daraus ergiebt sich als mittlere Dichte 0,47 633. Der Leitungsindex für Wärme nach der Länge wird von Péclet zu $0{,}0_3 4722$, senkrecht zu ihr zu $0{,}0_3 2583$ angegeben und kann danach im Mittel gleich $0{,}0_3 31\,525$ genommen werden. Die specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck ist nach Mayer 0,654. Danach wird der Vernichtungsindex:

$$j:4l = 0{,}05133$$

und der Schwächungsindex 0,9016. Eine Schicht Tannenholz von 1 dcm Dicke liesse demnach 35,46 Proc. der auffallenden Strahlen hindurch und stände in Bezug auf seine Durchstrahlbarkeit für die untersuchte Wellenbewegung zwischen Kiefernholz und Mahagoniholz.

Eichenholz. Der Leitungsindex für Wärme ist von Lees, der seinen Werth im Verhältniss zum Marmor angiebt, unter Zugrundelegung des zuvor angegebenen Werthes dieses Leitungsindex für Marmor für die Richtung senkrecht zur Faser und den Ringen zu $0{,}0_3 4817$, für die Richtung senkrecht zur Faser und parallel den Ringen zu $0{,}0_3 5522$ und für die Richtung

Digitized by Google

parallel der Faser zu $0{,}0_2 1034$ bestimmt worden, ferner von G. Grassi zu $0{,}0_3 6828$ und von Péclet zu $0{,}0_3 5681$ für die Richtung senkrecht zur Länge ermittelt worden. Im Mittel ist danach der Leitungsindex für Wärme beim Eichenholz $0{,}0_3 66376$. Seine Dichte im trockenen Zustande gibt G. Grassi zu 0,961, Karmarsch gleich 0,950 an, für trockenes Holz der Steineiche fand ich sie zu 0,760 und für altes Eichenholz zu 1,17 angegeben. Sie ergiebt sich danach im Mittel zu 0,96025. Die specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck bestimmte Mayer gleich 0,570. Daraus ergiebt sich der Vernichtungsindex

$$j : 4\,l = 0{,}06211,$$

der Schwächungsindex gleich 0,8830 und eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 28,87 Proc. der auffallenden Strahlen der hier untersuchten Art hindurch.

Ahornholz. Die Dichte des lufttrockenen Ahornholzes ist nach Karmarsch 0,645, Lees gibt die des Ahornholzes zu 0,637 und 0,607 an, nach einer anderen Angabe beträgt sie 0,65 und sie ist danach im Mittel 0,634. Der Leitungsindex für Wärme parallel der Faser ist nach Lees $0{,}0_2 12330$, senkrecht zur Faser und den Ringen $0{,}0_3 5522$ und senkrecht zur Faser und parallel den Ringen $0_3 5457$. Ihr mittlerer Werth ist danach $0{,}0_3 7770$. Nach Angaben von Tyndall lässt sich der mittlere Werth der relativen Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Holzarten und einiger anderen Stoffe bestimmen. Wenn man dem Leitungsindex für Wärme der Eiche den zuvor angegebenen Werth beilegt, ergiebt sich als mittlerer Werth desselben für Ahornholz $0{,}0_3 6575$ und also als Gesammtmittel $0{,}0_3 7173$. Da diese Holzart ihrer Dichte nach dem Tannenholz viel näher steht als dem Eichenholze, habe ich als Werth ihrer specifischen Wärme bei constantem Atmosphärendruck diejenige des Tannenholzes genommen. Danach wird der Vernichtungsindex:

$$j : 4\,l = 0{,}08862$$

und der Schwächungsindex gleich 0,8375. Eine Schicht Ahornholz von 1 dm Dicke lässt 16,99 Proc. der auffallenden Strahlen dieser Gattung hindurch.

Digitized by Google

Fichte. Die Dichte des ganz trockenen Fichtenholzes wird zu 0,5096 angegeben. Sein Leitungsindex für Wärme ist nach einer Angabe von Tyndall gleich dem des Ahornholzes zu setzen, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck gleich der des Tannenholzes. Dann ergiebt sich:

$$j:4l = 0{,}1103, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8020.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke dieses Holzes lässt 11,02 Proc. der auffallenden Strahlen der betrachteten Art hindurch.

Birke. Seine Dichte im lufttrockenen Zustande wird von Karmarsch zu 0,738 angegeben, sein Leitungsindex für Wärme ergiebt sich nach Angaben von Tyndall für amerikanisches Buchenholz zu $0{,}0_3 6699$. Seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck kann entsprechend seiner Dichte als mittlere zwischen Eichen- und Tannenholz gleich 0,612 angenommen werden. Dann wird:

$$j:4l = 0{,}07597, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8590.$$

Beim Fortgang um 1 dm werden 21,89 Proc. der eintretenden Strahlen der hier untersuchten Art zum Austritt gelangen.

Buche. Der Leitungsindex für Wärme der Buche hat nach Tyndall den mittleren Werth $0{,}0_3 5796$. Ihre Dichte im trockenen Zustande ist nach Karmarsch 0,750, nach anderen Angaben 0,59 und 0,724, also im Mittel 0,688. Diesem Werthe entsprechend kann seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck als mittlere zwischen der des Tannen- und Eichenholzes gleich 0,612 gesetzt werden. Daraus ergiebt sich der Vernichtungsindex

$$j:4l = 0{,}07051,$$

der Schwächungsindex $\varepsilon^{-j:2l}$ gleich 0,8685. Eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 24,41 Proc. der eintretenden Strahlen dieser Art hindurch.

Ebenholz. Der Leitungsindex für Wärme ist nach Tyndall $0{,}0_3 6333$ im mittleren Werth. Seine Dichte wird zu 1,23 und 1,187 angegeben und ergiebt sich danach im Mittel gleich 1,2085. Seiner grossen Dichte nach kann seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck gleich derjenigen des schweren Palmenholzes genommen werden. Mit diesen Werthen wird

$$j:4l = 0{,}06401, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8798.$$

Digitized by Google

Eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 27,80 Proc. der einfallenden Strahlen hindurch.

Buchsbaumholz. Der Leitungsindex für Wärme parallel der Faser ist nach Lees $0{,}0_3 8667$, senkrecht zur Faser und parallel den Ringen $0{,}0_3 6163$ nach ihm; als mittlerer, sich aus Bestimmungen nach den drei Hauptrichtungen ergebender Werth dieses Index finde ich nach Tyndall $0{,}0_3 6443$ und danach als Gesammtmittel $0{,}0_3 68318$. Die Dichte wird von Lees zu 0,790 und 0,754 angegeben, nach anderer Angabe ist sie 1,33; daraus ergiebt sich als ihr mittlerer Werth 0,9566 . . . und als specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck kann danach diejenige des Eichenholzes genommen werden. Danach wird

$$j:4 = 0{,}06416,$$

der Schwächungsindex $\varepsilon^{-j:2l}$ gleich 0,8796; eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 27,72 Proc. der auffallenden Strahlen dieser Gattung hindurch.

Ulme. Nach einer Angabe ist die Dichte des trockenen Ulmenholzes 0,5749 und danach kann seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck gleich der des Tannenholzes gesetzt werden. Der Leitungsindex für Wärme ist nach Tyndall im Mittel $0{,}0_3 5541$. Daraus ergiebt sich

$$j:4\,l = 0{,}07550, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8597.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 22,09 Proc. der Strahlen der hier untersuchten Gattung hindurch.

Alle hier behandelten Holzarten, mit Ausnahme des Kiefernholzes, sind danach stärker absorbirend als Horn, Haare, Nägel, Epidermis, Hufe, Federn für die hier betrachteten Wellen. Diesen Stoffen lässt sich wohl auch das *Leder* hinzufügen, dessen Verhalten ähnlich dem der Epidermis angenommen werden kann. *Danach wäre Leder* im allgemeinen *durchsichtiger für die betrachteten Wellen als Holz. Sie verhalten sich danach dem Leder gegenüber wie die von Röntgen entdeckten Strahlen. Spiess photographirte mit diesen Strahlen einen Schlüssel und ein Geldstück in der Goldtasche eines Portemonnaies, die wie der Bügel der Goldtasche auf der Photographie klar erkennbar waren. Nach Hrn. Neuhauss steckt man die*

Digitized by Google

photographischen Platten nicht in Holzkassetten, sondern in ein einfaches Futteral von schwarzem Leder und erhält so schärfere Contouren. Das letztere bezeugt aber *die bessere Durchlassfähigkeit des Leders als die des Holzes für die von Röntgen entdeckten Strahlen.*

Knochen.

Sie bestehen zum grössten Theil aus Kalksalzen und bestehen im wesentlichen aus 58 Proc. phosphorsaurem, 8 Proc. kohlensaurem Kalk und 33,3 Proc. organischen Substanzen. Die Leitungsindices für Wärme der verschiedenen Kalksalze, welche bestimmt sind, die zuvor mitgetheilten des kohlensauren, wasserfreien und wasserhaltigen schwefelsauren Kalkes übertrifft die mittleren der verschiedenen Holzarten und denjenigen des Muskels.

Wir werden näherungsweise als seinen Werth für Knochen denjenigen des kohlensauren Kalkes setzen können, der ja auch in den Knochen enthalten ist und der in der Mitte zwischen denen des wasserfreien und wasserhaltigen schwefelsauren Kalkes steht. Wir können auch den zuvor benutzten Brechungsindex des Marmors für Knochen gültig ansehen, und auch des ersteren specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck, denn diejenige des Marmors, Gypses und Anhydrites sind nicht sehr verschieden. Die Dichte der Knochen ist nach Gehler 1,656, nach anderen Angaben liegt sie zwischen 1,87 und 1,97; im Mittel wird sie danach 1,788. Daraus ergiebt sich

$$j:4l = 0{,}9122, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}1613.$$

Eine Knochenschicht von 1 dm Dicke lässt danach etwa ein Sechstel der einfallenden Strahlen der untersuchten Art hindurch und sie vernichtet ungefähr fünf und ein halb mal mehr von diesen Strahlen als eine gleich dicke Muskelschicht. Sie verhalten sich demnach diesen Stoffen gegenüber wie die von Röntgen entdeckten Strahlen. Eine Knochenschicht von 1 dm Dicke würde fast nichts von diesen Strahlen hindurchlassen, nämlich $0{,}0_5 12$ Proc.

Es ist anzunehmen, dass auch andere *Kalk enthaltenden Körper weniger durchlässig* für die hier betrachteten Wellen sein werden, Wellen, welche sich bisher noch stets in Bezug

Digitized by Google

auf ihre Absorbirbarkeit als von gleicher Beschaffenheit mit den von Röntgen entdeckten Strahlen erwiesen haben. Es fand auch Neusser, dass *die Kalksalze enthaltenden Blasensteine* — sie bestehen aus Harnsäure, harnsauren Salzen, oxalsaurem Kalk, phosphorsaurem Kalk, der auch in den Knochen enthalten ist, und phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia — *wenig durchlässig* für diese Strahlen sind.

Dagegen schliessen sich die allein aus organischen Stoffen bestehenden Gallensteine, aus Cholesterin gebildet, den bisher betrachteten, wenig absorbirenden organischen Körpern an. Sie schwächen denn auch die von Röntgen entdeckten Strahlen viel weniger als Blasensteine, wie Neusser fand, und gleichen also darin jenen für sie durchsichtigeren organischen Stoffen.

Elfenbein.

Die Dichte desselben schwankt von 1,80 bis 1,92; ihr mittlerer Werth ist also 1,86. Sein Leitungsindex für Wärme ist nach einer Angabe von Tyndall in der früher angegebenen Weise berechnet $0{,}0_3 6211$; seiner specifischen Wärme bei constantem Atmosphärendruck habe ich den für Knochen angenommenen Werth beigelegt. Der Brechungsindex des sehr geringe Doppelbrechung zeigenden Elfenbeins ist nach F. Kohlrausch 1,53995 im Mittel. Danach wird der Vernichtungsindex

$$j:4l = 0{,}1498, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}7410.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 5 Proc. der betrachteten Wellen hindurch.

Eine Schicht von 1 cm Dicke lässt danach etwa zweiundeinhalbmal weniger hindurch als eine Muskelschicht von derselben Dicke, fünfmal weniger als Kiefernholz von gleicher Dicke und ungefähr zweiundeinhalbmal weniger als die stärker absorbirenden Hölzer.

Kork.

Seine Dichte ist nach Muschenbroek 0,24, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck nach A. Zinger und J. Schtschegljaew 0,4852. Sein Leitungsindex für Wärme ist nach Forbes $0{,}0_3 717$, nach E. Lees $0{,}0_3 13$; sein mittlerer Werth ist danach $0{,}0_3 4235$. Da sein Hauptbestand-

Digitized by Google

theil unreine Cellulose ist, können wir ihm den zuvor für Holz angewandten Brechungsindex desselben beilegen. Dann wird

$$j:4l = 0{,}1864, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}6888.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke würde nur 2,4 Proc. der untersuchten Wellen hindurchlassen.

Papier — Spielkarten.

Der Leitungsindex für Wärme für Papier ist von Lees zu $0{,}0_3 31$ und von Péclet zu $0{,}0_3 1195$ bestimmt worden. Sein mittlerer Werth ist danach $0{,}0_3 21475$. Auch dem Leitungsindex der Wärme für Spielkarten kann dieser Werth beigelegt werden, da sie im wesentlichen aus Papier zusammengesetzt sind. Auch ihre anderen hier benutzten physikalischen Constanten können aus diesem Grunde gleich denen des Papiers genommen werden. Da letzteres hauptsächlich aus Pflanzenfasern, z. B. Flachsfasern, besteht, kann seine Dichte gleich derjenigen, vor allem zu demselben verwandten Flachsfaser, also gleich 1,5 gesetzt werden. Da es wesentlich aus Cellulose besteht und an Dichte den gleichfalls aus diesem hauptsächlich gebildeten schweren Hölzern nahe steht, kann seine specifische Wärme bei constantem Atmosghärendruck gleich derjenigen eines schweren Holzes, z. B. des Palmenholzes, genommen und also gleich 0,4194 gesetzt werden. Der Brechungsindex kann als derjenige der Cellulose angenommen werden, wie er vorher für die verschiedenen Holzarten angewandt worden ist. Danach wird der Vernichtungsindex:

$$j:4l = 0{,}01749,$$

der Schwächungsindex $\varepsilon^{-j:2l}$ ist 0,9656; eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 70,48 Proc. der auffallenden Strahlen der hier betrachteten Art hindurch.

Papier und Spielkarten sind danach von den bisher untersuchten Stoffen am durchsichtigsten für diese Strahlen. *Sie verhalten sich also ihnen gegenüber in dieser Hinsicht wie die von Röntgen entdeckten Strahlen. Er fand Papier für sie sehr durchlässig, sodass sie ein ungebundenes Buch von etwa 1000 Seiten in merklicher Menge durchdrangen, wie auch ein doppeltes Whistspiel.*

Digitized by Google

Deckelpappe.

Ihr Leitungsindex für Wärme ist zu $0{,}0_3453$ bestimmt worden. Da sie aus Papiermasse besteht, dem zur Erhöhung der Härte und des Gewichtes Thon und Kreide beigemengt sind und letztere wohl die Dichte der zu Pappe verwandten Papiermasse erhöhen, aber ihre specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck vermindern dürften, werden wir annähernd dem Bruch $n^3 : s\,c_p$ für Pappe denselben Werth beilegen dürfen, wie für Papier. Dann wird der Vernichtungsindex:

$$j : 4\,l = 0{,}03689, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}09288.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 47,81 Proc. der einfallenden Strahlen der untersuchten Gattung hindurch. *Die beiden Deckel eines Buches vernichten nur ein paar Procent der hindurchgehenden Wellen dieser und es verhält sich auch Pappe diesen Strahlen gegenüber wie gegen die von Röntgen entdeckten.*

Hartgummi — Ebonit.

Die Dichte des Ebonits oder Hartgummis ist zu 1,17704 von F. Campanile bestimmt worden, sein Leitungsindex für Wärme zu $0{,}0_489$, zu $0{,}0_336$ von Stefan, zu $0{,}0_337$ von Forbes und zu $0{,}0_340$ von Lees; sein mittlerer Werth ergiebt sich danach gleich $0{,}0_32507$. Seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck bestimmten A. M. Mayer zu 0,33125 und A. Zinger und J. Schtschegljaew zu 0,3387; sie ergiebt sich danach im Mittel gleich 0,334975. Sein Brechungsindex ist aus Reflexionsversuchen zu 1,568, von Jellet zu 1,611, durch prismatische Beobachtungen von Lebedew zu 1,6 und ebenso von E. Ayrton und J. Perry bestimmt worden und wird demnach im Mittel 1,6037. Daraus folgt für den Vernichtungsindex der Werth:

$$j : 4\,l = 0{,}06897, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8712.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 25,17 Proc. der einfallenden Strahlen der betrachteten Art hindurch. Es würde danach gegen sie sich nahezu ebenso wie Ebenholz und Buchsbaumholz verhalten.

Digitized by Google

Mehrere Centimeter dicke Hartgummischeiben lassen nach Röntgen die von ihm entdeckten Strahlen hindurch. ***Hartgummi verhält sich also gegen sie wie gegen die hier untersuchten Wellen.***

Vulkanisirter Kautschuk.

Der Leitungsindex für Wärme des *harten grauen vulkanisirten Kautschuks* ist gleich $0{,}0_3 55$ bestimmt worden. Seine Dichte ist nach Graetz 1,244, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck nach A. M. Mayer 0,33125. Da er dem Hartgummi chemisch nahe steht, werde ich seinen Brechungsindex dem jenes gleich setzen, was jedenfalls zu einem ersten Näherungswerthe führt. Mit diesen Werthen wird

$$j:4\,l = 0{,}1432\,, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}7510.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 5,7 Proc. der einfallenden Strahlen der untersuchten Gattung hindurch.

Der Leitungsindex für Wärme des *weichen grauen vulkanisirten Kautschuks* ist zu $0{,}0_3 44$ bestimmt worden. Die Dichte, den Brechungsindex, die specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck habe ich wie zuvor angenommen. Dann ergiebt sich

$$j:4\,l = 0{,}1146\,, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}7951.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 10,11 Proc. der auffallenden Strahlen der betrachteten Art hindurch.

Parakautschuk.

E. Lees gibt den Leitungsindex für Wärme des reinen Paragummis zu $0{,}0_3 38$ an, Péclet den des Kautschuks gleich $0{,}0_3 4722$. Als sein mittlerer Werth für Kautschuk ergiebt sich danach $0{,}0_3 4261$. Die specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck des gekneteten Parakautschuks geben H. Gee und L. Terry zu 0,481 an. Die mittlere Dichte des nicht vulkanisirten Kautschuks wird zu 0,955 angegeben. Da der Kautschuk dem Kopal chemisch nahe verwandt ist, habe ich dessen Brechungsindex als den des Kautschuks näherungsweise angenommen. Derjenige des Kopals ist von Wollaston zu 1,535, von Jamin zu 1,528, von Brewster zu 1,549 und von Young gleich 1,553 bestimmt worden und sein mittlerer

Digitized by Google

Werth wird danach 1,54125. Demnach wird für reinen Kautschuk

$$j:4l = 0{,}08934, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8363.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 16,75 Proc. der einfallenden Strahlen der betrachteten Gattung hindurch.

Schellack.

Den Leitungsindex für Wärme fand Lees gleich $0{,}0_3 60$. Da es den Harzen nachsteht, habe ich seine Dichte gleich dem Mittel derjenigen einiger Harze von bekannter Dichte angenommen. Diejenige des Fichtenharzes ist 1,07, die mittlere des Kopals 1,095; das ergiebt 1,0825 als Mittel. Als specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck habe ich für Schellack diejenige des den Harzen nahestehenden Parakautschuks genommen. Den Brechungsindex gibt Wollaston für Schellack zu 1,52, Brewster zu 1,525 an; er wird also im Mittel 1,5225. Mit diesen Werthen wird

$$j:4l = 0{,}10695, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8073.$$

Eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 11,775 Proc. der auffallenden Strahlen der untersuchten Art hindurch.

Bei der chemischen Verwandtschaft der verschiedenen Harze werden wir die letzteren Werthe annähernd gültig für die Harze im allgemeinen annehmen können. *Die Harze absorbiren* die hier betrachteten Strahlen *viel stärker als die Holzarten*, mit Ausnahme des ihnen in Bezug auf Schwächungsvermögen für diese Strahlen nahestehenden Ahorn- und Fichtenholzes, *im besonderen viel stärker als Kiefernholz oder Kienholz. Diese Strahlen gleichen darin den von Röntgen entdeckten, denn die stärkere Absorption des Harzes im Kienholz machte sich bei Versuchen von Schultz-Henke dadurch bemerkbar, dass bei photographischer Aufnahme mit letzteren Strahlen durch Kienholz hindurch die Harzstreifen im Bilde dunkel blieben.*

Russ.

Als Werth des Leitungsindex für Wärme habe ich den der Kohle genommen, der nach Forbes $0{,}0_3 405$ ist, als Werth der specifischen Wärme bei constantem Atmosphärendruck denjenigen der Holzkohle, den Regnault gleich 0,2415 fand. Die Dichte des Russes bestimmte W. Rosicky zu 2,33, den

Digitized by Google

Brechungsindex des Russes gleich 2.389. Danach wird sein Vernichtungsindex:

$$j:4l = 0{,}2618, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}5918.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt dann nur 0,527 Proc. hindurch von den Strahlen der untersuchten Art mit der Wellenlänge $4\,l_0 = 0{,}0_5 5$ cm im Weltenraume.

Da uns der Brechungsindex für diese Wellen durch unmittelbare Beobachtung für Russ und andere Stoffe unbekannt ist, können wir ihnen für sie den *Brechungsindex Eins* zuschreiben, den Röntgen für die von ihm entdeckten Strahlen und von ihm untersuchten Körper fand, weil sie sich in Bezug auf ihre Durchsichtigkeit jenen gleich erwiesen haben. Mit *diesem* Werthe des Brechungsindex ergiebt sich

$$j:4l = 0{,}01918, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9622,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 68,14 Proc. der einfallenden Strahlen dieser Gattung hindurch. *Russ ist also für sie sehr durchsichtig und verhält sich also gegen sie wie gegen die von Röntgen entdeckten, nach dem Druckerschwärze den letzteren kein merkliches Hinderniss bereitet.* Tinte dürfte ihrem Gehalt an Eisenvitriol ein grösseres Schwächungsvermögen verdanken für die Strahlen und von Metallsalzen freie Tinten sehr durchsichtig für sie sein.

Balsam.

Canadabalsam. Nach R. Wachsmuth ist der Leitungsindex für Wärme $0{,}0_3 25833$, seine Dichte 0,989 und seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,349. Sein Brechungsindex ist nach Wollaston 1,525, nach Young 1,532, nach Brewster 1,549 und also im Mittel 1,5366. Dann wird

$$j:4l = 0{,}07143, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8670,$$

und eine 1 dm dicke Schicht lässt 23,97 Proc. der auffallenden Strahlen der untersuchten Art hindurch.

Für den Brechungsindex Eins ergiebt sich:

$$j:4l = 0{,}01968, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9614,$$

und 67,44 Proc. austretende von diesen Strahlen aus einer 1 dm dicken Schicht.

Copaivabalsam. Seine Dichte ist 0,985, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,345 und sein

Digitized by Google

Leitungsindex für Wärme $0{,}0_3 25833$ nach R. Wachsmuth. Der Brechungsindex ist gleich 1,507 von Wollaston, gleich 1,514 und 1,516 von Young und gleich 1,528 von Brewster angegeben und danach im Mittel 1,51625. Mit diesen Werthen wird

$$j:4l = 0{,}06973, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8698,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 24,79 Proc. der einfallenden Strahlen dieser Art hindurch.

Mit dem Brechungsindex Eins folgt

$$j:4l = 0{,}0200, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9606,$$

und 67,01 Proc. der auffallenden Strahlen dieser Art liesse eine Schicht von 1 dm Dicke austreten.

Oel.

Mandelöl. Oleum Amygdalarum dulcium Germanicum. Nach R. Wachsmuth ist seine Dichte 0,915, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,397, sein Leitungsindex für Wärme $0{,}0_3 395$. Seinen Brechungsindex gibt Wollaston zu 1,469 und 1,470 an, Young zu 1,481, Brewster zu 1,483; er wird danach im Mittel 1,47575 und es ergiebt sich

$$j:4l = 0{,}09192, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8320.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 15,90 Proc. der eintretenden Strahlen der untersuchten Art hindurch.

Für den Brechungsindex Eins folgt

$$j:4l = 0{,}02860, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9444$$

und 56,44 Proc. austretender Strahlen aus einer 1 dm dicken Schicht.

Oleum Amygdalarum dulcium verum Angelicum. Seine Dichte ist 0,918, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,353, sein Leitungsindex für Wärme $0{,}0_3 405$ nach R. Wachsmuth. Als Werth seines Brechungsindex habe ich den vorigen genommen. Dann wird

$$j:4l = 0{,}1056, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8096,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 12,10 Proc. der betrachteten Wellen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins ergiebt sich

$$j:4l = 0.03288, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9363,$$

Digitized by Google

und 51,80 Proc. austretender Strahlen dieser Wellen aus einer 1 dm dicken Schicht.

Mohnöl. Sein Leitungsindex für Wärme ist $0{,}0_3395$, seine Dichte 0,919, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,337 nach R. Wachsmuth; sein Brechungsindex ist nach Brewster 1,467, nach Young 1,483 und danach im Mittel 1,474. Daraus folgt

$$j:4\,l = 0{,}1077, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8063;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 11,60 Proc. der eintretenden Wellen dieser Gattung hindurch.

Für den Brechungsindex wird

$$j:4\,l = 0{,}03356, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9352,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 51,11 Proc. dieser Wellen austreten.

Ricinusöl. Sein Leitungsindex für Wärme ist $0{,}0_3425$, seine Dichte 0,961, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,434 nach R. Wachsmuth und sein Brechungsindex ist 1,495 nach Brewster. Demnach wird

$$j:4\,l = 0{,}09674, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8241;$$

eine Schicht von 1 dm lässt 14,44 Proc. dieser Strahlen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins ergiebt sich

$$j:4\,l = 0{,}02924, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9432,$$

und 55,71 Proc. austretende Strahlen aus einer Schicht von 1 dm Dicke.

Muscatbutter. Ihre Dichte ist 0,943, ihre specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck 0,408, ihr Leitungsindex für Wärme $0{,}0_33517$; ihr Brechungsindex ist nach Young 1,491, nach Wollaston 1,497 und danach im Mittel 1,494. Mit diesen Werthen ergiebt sich

$$j:4\,l = 0{,}08019, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8517,$$

und eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 20,12 Proc. von diesen Strahlen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins wird

$$j:4\,l = 0{,}02404, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9530;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 61,84 Proc. von diesen Wellen hindurch.

Digitized by Google

Schwefel.

Die Dichte des *festen* nichtkrystallinischen Schwefels ist 1,975, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck nach Dulong 0,1880, nach Regnault 0,1764, nach Kopp 0,163, nach Bunsen 0,1712 und sie ist also danach im Mittel 0,17465; seinen Brechungsindex gibt H. Gordon zu 2,115 und seinen Leitungsindex für Wärme Lees zu $0,0_3 45$ an. Daraus ergiebt sich

$$j:4l = 0,3247, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,5223,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 0,15 Proc. der eintretenden Strahlen der betrachteten Art hindurch.

Für den Brechungsindex Eins wird

$$j:4l = 0,03432, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9336,$$

und eine 1 dm dicke Schicht lässt 50,32 Proc. von diesen Wellen hindurch.

Für den *geschmolzenen* Schwefel bestimmte F. Neumann $k:sc_p$ zu $0,0_2 126$. Mit diesem Werthe folgt für den Brechungsindex Eins

$$j:4l = 0,03315, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9358;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 51,53 Proc. dieser Strahlen austreten.

Paraffin.

Die Dichte des festen Paraffins ist im Mittel 0,906, seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck nach Batelli und Martinetti im Mittel 0,4595, sein Brechungsindex nach H. Gordon 1,422. Seinen Leitungsindex für Wärme fand Forbes gleich $0,0_3 141$, Lees gleich $0,0_3 61$, R. Weber gleich $0,0_3 2294$; er ist danach im Mittel $0,0_3 3268$ und er wird mit diesen Werthen

$$j:4l = 0,05937, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,8880;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 30,49 Proc. der untersuchten Wellen austreten.

Für den Brechungsindex Eins ergiebt sich

$$j:4l = 0,02065, \quad \varepsilon^{-j:2l} = 0,9598;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 66,16 Proc. dieser Strahlen hindurch.

Digitized by Google

Wachs.

Die mittlere Dichte des festen Wachses ist 0,9635; seine specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck ist nach Person 0,504, nach Gadolin 0,5318 und demnach im Mittel 0,5179. Seinen Leitungsindex für Wärme bestimmte Forbes zu $0{,}0_4 870$, Hopkins zu $0{,}0_4 7360$; sein mittlerer Werth ist danach $0{,}0_4 8030$. Den Brechungsindex desselben fand Young gleich 1,492 und 1,507, Wollaston gleich 1,542 und 1,535, Malus gleich 1,5123 und er wird danach im Mittel 1,51766. Daraus folgt

$$j:4\,l = 0{,}0148, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9706$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 74,36 Proc. der hier untersuchten Strahlen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins wird

$$j:4\,l = 0{,}004233, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9914$$

und es treten 91,90 Proc. dieser Wellen aus einer 1 dm dicken Schicht aus. Wachs ist also sehr durchsichtig für sie und schwächt sie noch etwas weniger als Papier.

Wasser.

Mit den früher angegebenen Werthen für die Anwendung der annähernd gültigen Gleichung (III) zur Berechnung des Vernichtungsindex und mit dem Werthe n_H des Brechungsindex des Wassers wird für die Wellenlänge $4\,l_0 = 0{,}0_6 5$ cm im Weltenraume

$$j:4\,l = 0{,}08427, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8449.$$

Eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 18,53 Proc. dieser Wellen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins folgt

$$j:4\,l = 0{,}03465, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9330,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 50,11 Proc. dieser Strahlen hindurch. *Wasser ist demnach sehr durchsichtig in Bezug auf diese Strahlen, denen gegenüber es sich in dieser Hinsicht wie gegenüber den von Röntgen entdeckten verhält, der es sehr durchlässig für letztere fand.*

Eis.

Nach F. Neumann ist $k:s\,c_p$ für Eis gleich 0,001145. Seine Doppelbrechung ist sehr gering und wir können es des-

Digitized by Google

halb annähernd als nichtkrystallinisch ansehen. Sein Brechungsindex für die Linie F ist nach Pulfrich 1,314. Mit diesen Werthen wird

$$j:4l = 0{,}06833, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8724;$$

eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 25,51 Proc. von den betrachteten Wellen hindurch.

Für den Brechungsindex Eins ergiebt sich

$$j:4l = 0{,}03014, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9415,$$

und eine Schicht von 1 dm Dicke lässt 54,75 Proc. von diesen Strahlen hindurch. *Wasser und Eis wären danach für sie fast gleich durchlässig.*

Schwefelkohlenstoff.

Mit dem Werthe $n_H = 1{,}70196$ und den früher angegebenen Werthen von k, s, s_p wird

$$j:4l = 0{,}1833, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}6931;$$

eine 1 dm dicke Schicht lässt 25,59 Proc. der betrachteten Strahlen hindurch.

Mit dem Brechungsindex Eins, den es nach Röntgen für die von ihm entdeckten Strahlen hat, folgt

$$j:4l = 0{,}03724, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9284,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 47,47 Proc. dieser Strahlen hindurch. *Es ist für sie sehr durchlässig, wie nach den Versuchen von Röntgen für die von ihm entdeckten Strahlen.*

Gesteine.

Schiefer. Sein Leitungsindex für Wärme ist nach Less $0{,}0_3 47$, nach Forbes $0{,}0_3 81$, derjenige des Thonschiefers aus dem Schwarzathale nach Less $0{,}0_2 3012$ und der des Tafelschiefers von Carlsbaden $0{,}0_2 3448$ nach demselben. Die Dichte des Schiefers wird zu 2,8 und 2,65 angegeben, die des von ihm untersuchten Thon- und Tafelschiefers beziehlich von Lees gleich 2,685 und 2,731. Als mittlere Dichte des Schiefers ergiebt sich danach der Werth 2,7165. Den Brechungsindex n_D des Devonschiefers gibt F. Kohlrausch zu 1,534 an. Danach wird

$$j:4l = 0{,}3623, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}4846;$$

eine 1 dm dicke Schicht lässt nur 0,07 Proc. dieser Strahlen hindurch.

Digitized by Google

Für den Brechungsindex Eins ergiebt sich

$$j:4l = 0{,}1004, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}8180,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 13,43 Proc. der untersuchten Strahlen austreten.

Thon. Der Leitungsindex für Wärme von trockenem Thonpulver ist nach Hopkins $0{,}0_3 7156$, von feuchtem Thon nach K. Ångström $0{,}0_2 37733$ und von gemeinem Thon nach E. Less $0{,}0_2 1766$ und danach im Mittel $0{,}0_2 208497$. Die Dichte des gemeinen Thons ist nach E. Less 2,003, nach anderer Angabe ist die mittlere des Thons 2,15 und wir wollen demzufolge der Dichte den mittleren Werth 2,075 geben. Die specifische Wärme bei constantem Atmosphärendruck ist 0,1850. Für den Brechungsindex Eins ergiebt sich mit diesen Werthen

$$j:4l = 0{,}1429, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}1429,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 5,74 Proc. der untersuchten Wellen hindurch.

Sandstein. Nach F. Neumann ist in diesem Stoffe $k:s\,c_p$ gleich 0,01357. Für den Brechungsindex Eins ist dann

$$j:4l = 0{,}3570, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}4897,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 0,079 Proc. der betrachteten Strahlen hindurch.

Granit. Nach F. Neumann ist für diesen Stoff $k:s\,c_p$ gleich 0,01094. Für den Brechungsindex ergiebt sich danach

$$j:4l = 0{,}2878, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}5624,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 0,32 Proc. der untersuchten Strahlen hindurch.

Steinkohle. Nach F. Neumann ist hier $k:s\,c_p$ gleich 0,00116 und für den Brechungsindex Eins wird dann

$$j:4l = 0{,}03052, \qquad \varepsilon^{-j:2l} = 0{,}9408,$$

und eine Schicht von der Dicke eines Decimeters lässt 54,31 Proc. der betrachteten Wellen hindurch.

Von den hier untersuchten Gesteinen ist Steinkohle verhältnissmässig gut, Schiefer mässig durchsichtig für die hier betrachteten Wellen.

Berlin, den 29. Februar 1896.

Digitized by Google

8. *Zur Energetik; von W. Ostwald.*

Wenn die Verhandlungen auf der Lübecker Naturforscherversammlung zwar kein Einverständniss, aber doch einen Ausgleich zwischen den sich entgegenstehenden Ansichten bezüglich der Energetik ergeben zu haben schienen, so ist durch eine in diesen Annalen erschienene Abhandlung von Hrn. Boltzmann [1]) ein solcher Anschein auf das Vollständigste zerstört und der genannten Anschauungsweise so gut wie jeder Werth abgesprochen worden. Von den erhobenen Einwänden kann ich einen Theil als begründet anerkennen, einen anderen und grösseren Theil glaube ich auf Missverständnisse zurückführen zu müssen und kann ihn nicht anerkennen.

Ein Eingehen auf alle Punkte der umfangreichen Schrift ist mir zunächst nicht möglich; einerseits mit Rücksicht auf den Raum dieser Zeitschrift, andererseits infolge einer durch von mir unabhängige Ursachen bedingten Nothwendigkeit einer Einschränkung meiner Arbeiten. Insbesondere bin ich verhindert, auf die *rechnerischen* Einwände des Hrn. Boltzmann schon jetzt einzugehen, und ich erwähne diesen Umstand, um die Unvollständigkeit dieser meiner Antwort zu erklären, und ausdrücklich zu betonen, dass ich keineswegs bezüglich aller hier nicht erwähnten Punkte Hrn. Boltzmann im Rechte glaube.

Zunächst dürfte es wichtig sein, einige allgemeine Gesichtspunkte bezüglich der Frage festzustellen. Man kann eine Energetik im weiteren von einer im engeren Sinne, oder eine unbewusste von einer bewussten Energetik unterscheiden. Die erste ist etwa ein halbes Jahrhundert alt, und hat unter dem Namen der mechanischen Wärmetheorie oder Thermodynamik den grossen Fortschritt der Physik und Chemie bewirkt, welcher in dieser Zeit stattgefunden hat. Die Vertreter dieser Richtung waren meist Anhänger der mechanischen Auffassung der Natur und haben zum Theil auch in diesem Sinne

1) Boltzmann, Wied. Ann. 57. p. 39. 1896.

Digitized by Google

eine rege Thätigkeit entfaltet. Doch fiel den hier thätigen Forschern schon früh auf, dass die thermodynamischen Methoden die Möglichkeit ergaben, unabhängig von allen derartigen Auffassungen Ergebnisse von grosser Tragweite zu erlangen; als Grundlage dieser Schlüsse dienten in erster Linie die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, wie sie von Mayer, Helmholtz, Clausius und Thomson formulirt waren, und in zweiter Linie gewisse empirische Gesetze, wie die Gasgesetze, die electrostatischen etc., die zum Theil ausdrücklich ausgesprochen, zum Theil stillschweigend vorausgesetzt wurden. Als fundamentaler Begriff des ersten Hauptsatzes erschien dabei die *Energie*; für den zweiten wurde der *Entropie* mehr oder weniger ausdrücklich diese Stellung eingeräumt. Ueber die allgemeine oder erkenntnisstheoretische Bedeutung und Stellung dieser Begriffe finden sich bei den eigentlichen Förderern der Thermodynamik nur spärliche Aeusserungen; in erster Linie stand ihre analytische Formulirung. Meist wurde die Energie als eine Eigenschaft der Materie behandelt, d. h. als eine gewisse Function ihrer Zustandsvariabeln. Noch weit blasser war die Anschauung für den Entropiebegriff. Clausius führt ihn als den „Verwandlungsinhalt", die Summe von dem Verwandlungswerth der Wärme und der „Disgregation" oder dem Verwandlungswerth der stattfindenden Anordnung der Bestandtheile ein. Es ist bekannt, welche Schwierigkeiten dieser Begriff der Forschung gemacht hat, und wie mannichfaltige Umbildungen er erfahren hat; geblieben ist von ihm nicht viel mehr, als die analytische Form. Diese freilich ist von Clausius und seinen Arbeitsgenossen nach dem Vorgange von Carnot und Clapeyron so glücklich gebildet worden, dass sie ohne Aenderung die ganze Reihe von begrifflichen Umbildungen ausgehalten hat, die in den hier in Frage kommenden Richtungen auch heute nichts weniger als abgeschlossen sind, und auch voraussichtlich den weiteren gegenüber dauern wird.

Diese vorwiegend analytische Richtung, in welcher als schöpferisch thätig noch Willard Gibbs zu nennen ist, hat sich unvergängliche Verdienste um die Entwickelung unserer Kenntnisse erworben. Doch liegt es im Wesen des analytischen Verfahrens, dass die *Wege*, auf denen aus den Voraussetzungen die Ergebnisse erreicht werden, physikalisch im

Digitized by Google

Dunklen bleiben. Die mathematischen Operationen gestatten nur in den seltensten Fällen die Möglichkeit, die physikalische Bedeutung jedes Schrittes sich anschaulich zu halten, oder setzen wenigstens hierfür eine Entwickelung des Anschauungsvermögens voraus, die nur wenigen Bevorzugten zu Theil wird. Es ist dies in gewissem Sinne ein grosser Vorzug; unter Einhaltung der formalen Gesetze der mathematischen Operationen ist man sicher, aus richtigen Voraussetzungen richtige Resultate zu finden, indem man sich die Mühe einer physikalischen Deutung aller Zwischenformeln ersparen kann. Aber es wird immer eine grosse Zahl von Naturforschern geben, denen hierbei noch etwas fehlt, und welche zwischen Ausgang und Ende nicht nur den analytischen, sondern auch den physikalischen Zusammenhang herzustellen das Bedürfniss haben. Der Weg, dieses Bedürfniss zu befriedigen ist immer derselbe: er besteht in der Bildung geeigneter neuer Begriffe, deren Inhalt so beschaffen ist, dass er die Beziehung zwischen Prämisse und Schluss enger zusammenrückt und somit übersehbar macht. Dieser Art war beispielsweise der Energiebegriff; in der Mechanik war längst die analytische Beziehung bekannt, dass die Differenz der lebendigen Kräfte und der Kräftefunction constant sei, doch erst die Bildung jenes Begriffes ermöglichte es, die fragliche Beziehung geschlossen und anschaulich aufzufassen. Welchen immensen Werth eine derartige Begriffsbildung besitzt, ist an dem angeführten Beispiel ersichtlich.

In manchen Fällen kommt die Entwickelung des analytischen Verfahrens dem hier erörterten Bedürfnisse entgegen. Denn Begriffe von erkenntnisstheoretischer Allgemeinheit besitzen, was in der Natur der Sache liegt, die Eigenschaft, dass sie sich auch analytisch als werthvoll erweisen, indem sie eine mehr oder weniger erhebliche Abkürzung oder Vereinfachung der Methoden gestatten. Ein gutes Beispiel hierfür ist das *Potential*, welches zuerst als analytisches Hülfsmittel aufgestellt, sich allmählich zu einem recht anschaulichen und ausgiebigen Denkmittel entwickelt hat. Welcher von diesen beiden Wegen zuerst gegangen wird, hängt von Zufälligkeiten ab; so ist im Gegensatz zum Potential Faraday's Conception der Kraftlinien anfänglich allseitig als unmathe-

Digitized by Google

matisch abgewiesen worden, obwohl Faraday ihr grosse Erfolge zu verdanken hatte, und erst viel später hat sie ihre analytische Darstellung durch Maxwell gefunden.

Aus diesem Bedürfnisse der *begrifflichen* Bewältigung der Beziehungen, welche die Energiegesetze aufgedeckt hatten, ist nun die Richtung entstanden, welche ich als die Energetik im engeren Sinne, oder die *bewusste* Energetik bezeichnen möchte. Ihr erster Vertreter ist J. R. Mayer selbst, welcher den Begriff der Energie (seiner „Kraft") als den erkannte, aus welchem sich am erfolgreichsten jene Aufgabe lösen liess; darum betonte er von vornherein und immer wieder die Realität und Substanzialität seiner „Kraft". Indessen ging dieser Gedanke zunächst verloren und auch Rankine's schwerverständliche Ansätze zur Aufstellung allgemeiner Eigenschaften der Energie fanden keinen Anklang. Ich brauche die weitere Geschichte dieser Entwickelung und die sporadischen Ansätze in dieser Richtung hier nicht zu schildern, da ich es an einem anderen Orte gethan habe; es genügt, zu betonen, dass der Versuch einer systematischen Energetik erst den letzten Jahren angehört. Man vergleiche hiermit die Vorwürfe auf S. 77 der Annalen, dass die Energetik nichts geleistet habe, „obwohl ihr seit Rankine dazu Zeit und Gelegenheit in Fülle geboten war".

Mit der Auffassung der Energie als das allen anderen Grössen übergeordneten Hauptbegriffes geschah der Uebergang von der unbewussten Energetik zur bewussten. Dass es sich hierbei wirklich um einen Schritt handelt, welcher noch zu thun war, geht beispielsweise aus der Thatsache hervor, dass W. Gibbs auf den ersten Seiten seiner grossen Arbeit mit einigem Nachdruck eine (nach meiner Meinung nicht zutreffende) *Symmetrie*beziehung zwischen Energie und Entropie durchführt, also beide Grössen als entsprechende und daher in solchem Sinne gleichwerthige behandelt. Mit jedem Schritt war nun *die Aufnahme der gesammten Ergebnisse der bisherigen Thermodynamik in die Energetik* bewerkstelligt, und es ist durchaus nicht zulässig, beide in einen Gegensatz zu stellen. Vielmehr bestände auch dann heute eine Energetik, wenn gar kein Versuch gemacht worden wäre, die analytischen Formen der überkommenen Thermodynamik zu ändern und zu vereinfachen.

Digitized by Google

Alle Einwendungen, welche gegen diese Versuche gemacht worden sind, treffen nicht die Energetik als erkenntnisstheoretischen Fortschritt, sondern eben nur die einzelnen Versuche der Anwendung dieses Fortschrittes. Dass hier nicht beim ersten Ansatze das Richtige getroffen wird, ist so wenig überraschend, dass vielmehr das Umgekehrte geschichtlich fast beispiellos dastehen würde.

An dieser Stelle bin ich gezwungen, auf meine eigene Thätigkeit in dieser Richtung einzugehen. Meine erste Arbeit hierzu ist vom Juni 1891[1]); ihre wichtigsten Gesichtspunkte sind die folgenden: 1. Der Hinweis auf die Unzulänglichkeit der mechanistischen Theorieen, 2. die Aufstellung des Postulats, dass etwaige allgemeine Gesetze der Physik nothwendig Energiegesetze sein müssen, da ausser Raum und Zeit nur die Energie allen Gebieten gemeinsam ist, 3. der vorläufige Ausspruch des Gesetzes der virtuellen Energieänderungen als Kriterium des Gleichgewichts. Als erstes Ergebniss dieses Programms entwickelte ich eine Kritik und Umbildung des „absoluten" Maasssystems, die seitdem mehrfach anerkennend erwähnt wurde und, soviel mir bekannt, ohne wesentlichen Widerspruch, wenn auch ohne äusseres Ergebniss geblieben ist.

Aus jener ersten Abhandlung erlaube ich mir folgende „persönliche Bemerkung" anzuführen: „Von Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Vorgänge ausgehend, bin ich stufenweise zu weiteren und weiteren Fragen geführt worden, die mich zu einer Bethätigung in Gebieten zwingen, mit deren Hülfsmitteln durch Einzelforschungen vertraut zu werden, ich früher keine Gelegenheit gehabt habe. *Ich bin mir daher dessen lebhaft bewusst, dass die nachstehenden Darlegungen vielfach die Schwierigkeiten erkennen lassen werden, mit denen ich in der Handhabung jener Hülfsmittel zu kämpfen habe. Wenn ich Nachsicht beanspuche, so ist es in Bezug auf die hieraus entspringende Ungelenkigkeit der Darstellung und Entwickelung.* Im übrigen habe ich es nicht vermeiden können, so vielfach mit den bisher allgemein anerkannten und üblich gewesenen Anschauungs- und Denkgewohnheiten in Widerspruch zu gelangen, dass eine eindringliche Prüfung meiner

1) W. Ostwald, Sitzungsber. d. K. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1891; Zeitschr. f. physik. Chemie **9**. p. 563. 1892.

Digitized by Google

Darlegungen von anderer Seite, nachdem ich in diesen Sachen gethan habe, was in meinen Kräften stand, mir als das einzige Mittel erscheint, diese immerhin hinlänglich wichtige Angelegenheit weiter zu fördern."

Im folgenden Jahre (1892) erhielt ich von Hrn. Boltzmann die Einladung, eine Skizze der Energetik für die wissenschaftliche Beilage des Katalogs der Ausstellung mathematischer Instrumente in München zu schreiben. Es entstand hieraus meine zweite Abhandlung[1]), die ich Hrn. Boltzmann mit der Bitte um rücksichtslose Kritik und Rücksendung im Falle der Unbrauchbarkeit zustellte. Hr. Boltzmann erklärte sich zur Aufnahme bereit, doch bewirkte irgend ein Umstand, ich glaube, eine längere Verzögerung in der Drucklegung des Katalogs, dass ich inzwischen die Abhandlung in den Sitzungsberichten der Gesellschaft der Wissenschaften abdrucken liess und auf die Drucklegung an der anderen Stelle verzichtete. *In dieser Abhandlung ist ein erheblicher Theil der Entwickelungen enthalten, welche Hr. Boltzmann jetzt beanstandet.* Den Gegenstand der Abhandlung bildet vorwiegend eine allgemeinere Auffassung des zweiten Hauptsatzes, welche in dem Satze vom unmöglichen *perpetuum mobile zweiter Art* ihren prägnantesten Ausdruck fand.

Durch diese beiden Arbeiten habe ich in den behandelten Gebieten den Uebergang von der unbewussten Energetik zur bewussten zu vollziehen versucht. Das heisst, ich habe auf Grund des Umstandes, dass alle physikalischen, bez. thermodynamischen Gleichungen[2]) nothwendig Gleichungen zwischen Energiegrössen sein müssen, die Forderung aufgestellt, diesen Umstand auch begrifflich und analytisch in den Vordergrund zu stellen und daher sowohl die Begriffsbildung wie die Rechnung von der Betrachtung der vorhandenen Energien ausgehen zu lassen. Ihren schärfsten Ausdruck hat dies erkenntnisstheoretische Postulat durch meinen Hinweis erhalten, dass der unbestimmt und wider spruchsvoll gewordene Begriff der Materie durch den der Energie zu ersetzen ist, da nur

1) W. Ostwald, Sitzungsber. d. K. sächs. Gesellsch. der Wissensch. p. 211. 1892; Zeitschr. f. physik. Chem. **10.** p. 363. 1892.

2) Ausgeschlossen sind geometrische und phoronomische Beziehungen, bei denen nur eine Art Energie in Frage kommt.

Digitized by Google

auf solchem Wege die Uebereinstimmung zwischen dem, was wir durch unsere Formeln zum Ausdruck bringen, und dem, wovon wir zu reden pflegen, hergestellt werden kann.

Eine nicht geringe Zahl brieflicher und mündlicher Aeusserungen namhafter Fachgenossen hat mir damals das Zeugniss gegeben, dass ihnen diese Wendung neu und unerwartet gekommen ist. Wenn ich mit Hrn. Boltzmann weiss und anerkenne (p. 64), dass gegen die Zulänglichkeit der mechanistischen Ansicht schon vor mir vielfach Einwendungen gemacht worden sind, so ist doch seine Behauptung, diese Anschauung sei „durchaus nicht mehr vorhanden", einfach falsch. Ein Blick in fast jedes heutige Lehrbuch der Physik oder Chemie wird ihn anders belehren. Es handelt sich hier offenbar um eine Verwechselung zwischen den Anschauungen, zu denen Hr. Boltzmann gegenwärtig selbst gelangt ist, und denen, in denen sich die Mehrzahl der naturwissenschaftlich denkenden und arbeitenden Menschen bewegen. Eine genaue Statistik solcher Dinge lässt sich natürlich nicht aufstellen, dass es aber sehr viel mehr Anhänger als Gegner der mechanistischen Hypothese giebt, ja sehr viele Naturforscher, die die letztere gar nicht für eine Hypothese, sondern für eine ausgemachte Wahrheit halten, scheint mir vollkommen ausser Zweifel zu stehen.

Ueber die Unzulänglichkeit der Mechanistik sind wir einig; um so weniger freilich über die Zulänglichkeit der Energetik. In einem Punkte will ich Hrn. Boltzmann alsbald Recht geben: eine vollständige Bearbeitung der Physik vom rein energetischen Gesichtspunkte besteht noch nicht, und die vorhandenen Versuche zur Bearbeitung einzelner Gebiete mögen vielfach verbesserungsbedürftig sein. Es wird dies niemanden Wunder nehmen, der weiss, wie kurz die Zeit, und wie gering die Zahl der Arbeiter hier ist, und aus der Geschichte der Wissenschaft sich erinnert, wie vielfach ein neuer Gedanke umgeschmolzen und umkrystallisirt werden muss, bevor er hinlänglich rein geworden ist.[1] In der That hätte ich mich nicht berechtigt fühlen dürfen, auf Grund dieser Leistungen die Ueberlegenheit der Energetik zu behaupten. Was mir das

1) Man vergleiche beispielsweise die Entwicklung des ersten Hauptsatzes bei Clausius in seiner ersten Abhandlung und den beiden Auflagen seines Werkes.

Digitized by Google

Recht dazu gegeben hat, ist die principielle Einsicht von der centralen Stellung des Energiebegriffes in dem ganzen System unserer physikalischen Anschauungen. Hat beispielsweise Willard Gibbs unter den 700 Gleichungen seiner grossen Arbeit kaum ein Dutzend oder zwei, welche nicht Gleichungen zwischen verschiedenen Energiewerthen sind, so bin ich berechtigt, zu sagen, dass eine Physik, die *bewusst* von dieser Thatsache ausgeht, einen weiterreichenden Gesichtspunkt besitzt, als eine, die auf diesen Umstand nicht achtet. Die allgemeine Kenntniss der Energiearten und ihrer Beziehungen ist die Formel, unter welche sich die ganze Aufgabe der Physik bringen lässt: daraus folgt, dass ihre allgemeinen Naturgesetze nichts Anderes sein können, als *Energiegesetze*, und dass der Weg, den sie jetzt nothwendig gehen muss, der der Energetik ist. Welchen Weg sie in einer *ferneren* Zukunft gehen wird — diese Frage zu beantworten, habe ich in meiner Lübecker Rede ausdrücklich abgelehnt.

Aber, wird mein Gegner ausrufen, das ist Zukunftsmusik; was bisher in dieser Richtung von den Energetikern geleistet ist, befriedigt *mich* nicht. Auch das kann ich zugeben. Ich kann unmöglich ihm und Anderen die vielen Punkte aufweisen, an denen ich entscheidend durch energetische Betrachtungen gefördert worden bin; ich kann nur betonen, dass nach Ausweis meiner Leipziger Antrittsvorlesung von 1887 solche Betrachtungen sich seit lange im Mittelpunkte meines wissenschaftlichen Denkens befunden haben. Wenn irgend ein Werth auf die Ergebnisse meiner Arbeiten und der meiner unmittelbar von mir beeinflussten Arbeitsgenossen seitdem gelegt wird, so muss ich betonen, dass an diesen Ergebnissen energetische Anschauungen einen wesentlichen und entscheidenden Antheil haben.

Es ist ein Ding, sich für die Arbeit ein Werkzeug machen, das für die eigene Hand taugt, und ein ander Ding, die Methodik dieses Werkzeuges Anderen darzulegen in einer Sprache, die man nicht geläufig spricht, sondern nur radebrecht. Aber ich kann versichern, dass ich beispielsweise bei der zusammenfassenden Darstellung der Electrochemie[1]), der Hr. Boltz-

1) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, 2. Aufl. 2. Th. I.

Digitized by Google

mann vielleicht einigen Werth zugestehen wird, insbesondere wenn er sie mit den gleichzeitigen Darstellungen des Gebietes durch andere, namhafte Forscher vergleicht, den Weg durch die verwirrende Fülle richtiger und falscher Mittheilungen nur mit Hülfe meiner energetischen Anschauungen gefunden habe. Jedesmal, wenn es sich um die Wiedergabe einer thermodynamischen Ableitung anderer Forscher handelte, versuchte ich, *bevor* ich die Rechnung durchsah, die Sache auf meine Weise anzusetzen, und ich empfinde noch heute etwas von der damaligen Freude, wenn ich regelmässig dadurch das Ergebniss unmittelbar vor mir hatte, zu dem jene Forscher auf ihren Wegen durch mehr oder weniger umständliche Rechnung gelangten. Ich kann billigerweise nicht verlangen, dass Hr. Boltzmann hierüber unterrichtet ist; ihm stehen zu seinem Urtheil nur meine, wie ich gern zugeben will, vielfach unzulänglichen Darstellungen zu Gebote; ich habe diese persönlichen Erfahrungen aber erwähnen zu dürfen geglaubt, um ihm und unseren Lesern eine Erklärung für die Stärke meiner Ueberzeugung von dem Werthe energetischer Betrachtungen zu geben. In mehreren Fällen (p. 875, 895 u. a.) habe ich diese der strengsten Prüfung unterworfen, welche ich kenne, indem ich für noch nicht untersuchte Fälle das zu erwartende Verhalten voraus bestimmte; auch hier habe ich die Genugthuung gehabt, dass die nachfolgende Prüfung die Ansätze bestätigte.

Man darf mir nicht einwenden, dass jene Ergebnisse auch auf dem üblichen thermodynamischen Wege hätten gewonnen werden können. Dies ist unzweifelhaft, da es sich um Schlüsse aus gleichen Voraussetzungen handelt. Aber thatsächlich habe ich sie auf meinem Wege erhalten, und das befestigt in mir die Ueberzeugung, dass mein Weg richtig ist, wenn ich ihn auch so ungeschickt beschrieben habe, dass Andere sich auf ihm nicht zurechtfinden können.

Ein Beispiel dafür ist das von mir aufgestellte Princip des maximalen Energieumsatzes für die Ableitung der mechanischen Gleichungen. Während es mir vorher nicht gelungen war, mich selbst in der Sache mathematisch verständlich zu machen, hat mein verehrter College C. Neumann die Freundlichkeit gehabt, meine mündlichen Auseinandersetzungen anzuhören, und hat dann alsbald unter dem Gespräch den Ansatz

Digitized by Google

gemacht, dem auch Hr. Boltzmann seine Billigung nicht versagt. Darf ich nicht aus dieser Erfahrung den Wahrscheinlichkeitsschluss ziehen, dass auch meinen anderen Anschauungen richtige Gedanken zu Grunde liegen, wenn auch die Form beanstandet werden kann, in welcher ich sie auszudrücken versucht habe?

Gegen die Zulässigkeit des von mir vorgeschlagenen Verfahrens, den Begriff der Materie durch den der Energie zu ersetzen, macht Hr. Boltzmann p. 46 einen principiellen Einwand, dessen Verständniss mir grosse Schwierigkeiten gemacht hat. Soviel ich ihn verstehe, meint Hr. Boltzmann, man könne die Bewegungsenergie deshalb nicht als etwas ohne Träger existirendes ansehen, weil sie die Geschwindigkeit als Factor enthält, während bei den anderen Energien etwaige Bewegungen unabhängig von der Art und dem Betrage der Energie sind. Es scheint mir hier ein Missverständniss in seinen Worten: Diese (die kinetische Energie) sei „das ursprünglich Gegebene, also nicht weiter definirbar“ zu liegen. Ich habe nirgend gesagt, dass die Energie, weil sie der Hauptbegriff ist, nicht weiter definirbar sei; ich betrachte im Gegentheil die Aufklärung über die Definition der Energie durch ihre Factoren als einen wichtigen Forstchritt. In der von mir wiederholt benutzten Kennzeichnung der Energie als einer *Invarianten* habe ich gerade auszudrücken gesucht, dass sie eine Function mehrerer Veränderlicher ist. In der That muss es ja als principiell unmöglich bezeichnet werden, dass die Mannichfaltigkeit der Erscheinungen durch einen einzigen, „nicht weiter definirbaren“ Begriff dargestellt werden könnte, und der Mangel an hinlänglicher Mannichfaltigkeit ist ja der Grund, weshalb die mechanistischen Hypothesen der Physik bisher noch alle sich als unzulänglich erwiesen haben.

Wenn nun jeder Vorgang in der Aussenwelt als eine Aenderung der Energieanordnung im Raum und in der Zeit zu definiren ist, so muss gefordert werden, dass auch den räumlichen Bewegungserscheinungen eine eigene Energieart entspricht, welche eben die Bewegungsenergie ist. Wir definiren ja überhaupt die Zeit erst durch die Eigenschaften der Bewegungsenergie (z. B. der Erde), und ich vermag nicht zu sehen, wie etwaige hier vorhandene Denkschwierigkeiten da-

Digitized by Google

durch beseitigt werden können, dass man die Factoren der Bewegungsenergie, Masse und Geschwindigkeit noch an einem nicht definirbaren, weil eigenschaftslosen Träger befestigt.

Auf p. 68 erwähnt Hr. Boltzmann ein von ihm gefundenes Ergebniss bezüglich eines die Dissipationserscheinungen nachbildenden mathematischen Ausdruckes, den er bei Gelegenheit seiner Untersuchungen zur kinetischen Hypothese erhalten hat. Soviel mir bekannt, sind andere in Betracht kommende Gelehrte über die Bedeutung seines Theorems mit ihm keineswegs einig. Das von ihm angeführte Beispiel ist nichts weniger als beweisend, da die Lottokugeln in der gedrehten Trommel ihr physikalisch bekanntes Verhalten nur deshalb zeigen, weil alle ihre Bewegungen von vornherein mit dissipativen Vorgängen verknüpft sind; in einer cylindrischen Trommel würden reibungslose Kugeln durch eine Drehung der Trommel um die Cylinderaxe überhaupt nicht in Bewegung gesetzt werden können und wie ein System vollkommen elastischer Körper in einem Raume mit vollkommen elastischen Wänden sich verhalten wird, darüber haben wir nicht die mindeste experimentelle Anschauung. Im übrigen will es eine „grausame Fügung“, dass p. 76 ein ausgesprochener Gegner der Energetik ausdrücklich die idealen mechanischen Vorgänge für vollkommen umkehrbar erklärt, und ich kann es einstweilen meinen beiden Gegnern überlassen, sich über diesen Gegensatz zu einigen, bevor die Sache als Argument gegen die Energetik Verwendung findet.

Von ähnlicher Beschaffenheit sind einige andere allgemeine Einwände, welche an verschiedenen anderen Stellen gegen die Energetik als *erkenntnisstheoretische* Methode gemacht werden. In dieser Beziehung finde ich keine der gemachten Bemerkungen durchgreifend, und ich glaube nicht, dass es Hrn. Boltzmann gelungen ist, hier der Energetik irgend ein unüberwindliches Hinderniss in den Weg zu legen. Etwas anderes ist es mit den Versuchen, die energetischen Betrachtungen zu kürzerer Erlangung *analytischer Ergebnisse* zu benutzen. Wiewohl ich auch hier das Princip der virtuellen Energieänderungen als ein richtiges und erfolgreiches Hilfsmittel aufrecht erhalten muss, so will ich doch alsbald hervorheben, dass mehrere Fälle zu unterscheiden sind, in welchen das Princip etwas verschiedene

Digitized by Google

Anwendungsformen annimmt. Es liegen hierüber seit mehreren Jahren Abhandlungen bei mir, mit deren Veröffentlichung ich bisher gezögert habe, und die ich aus den oben erwähnten Gründen auch jetzt zurückhalten muss. Hr. Boltzmann hat unzweifelhaft Recht, wenn er in meinen bisherigen Veröffentlichungen noch Mängel findet; ich hoffe aber später zeigen zu können, dass mein Prinzip in einer Anzahl wichtiger Fälle auf den anschaulichen Ausdruck eines längst geübten analytischen Verfahrens hinauskommt, und damit ebenso zu Recht besteht, wie dieses. In den übrigen Fällen bedarf das Princip im Allgemeinen keiner weiteren Deutung. Diese Bemerkungen beziehen sich insbesondere auf S. 51 u. 52, wo sich Hr. Boltzmann eingehend mit Fehlern beschäftigt, die ich zwar nicht gemacht habe, aber nach seiner Meinung hätte gemacht haben können.

In Summa liegt die Sache so, dass meine Anschauungen, so fehlerhaft sie zum Ausdruck gebracht sein mögen, meine Mitarbeiter und mich zur Auffindung einer Anzahl neuer wissenschaftlicher Thatsachen geführt haben. Vergleiche ich damit die fast vollkommene physikalische Unfruchtbarkeit der von Hrn. Boltzmann gepflegten kinetischen Anschauungen, so kann ich über den relativen Werth der beiden Wege nicht im Zweifel sein, und kann in Hrn. Boltzmann's Kritik, so weit sie berechtigt ist, keinen Anlass sehen, meinen Weg zu verlassen, sondern nur einen, ihn zu verbessern.

Während Hr. Boltzmann mit einer Sorgfalt, für die ich ihm zu grossem Danke verpflichtet bin, meine Arbeiten geprüft hat, begnügt sich ein anderer Gegner[1]) mit allgemeinen Versicherungen, dass die ganze Energetik nichts werth sei, und führt als abschreckendes Beispiel nur den einen Begriff der Volumenenergie an, der nach ihm „kurz und bündig gesprochen, ein mathematisches Unding vorstellt, nämlich eine Grösse, die in Wirklichkeit gar keine ist. Denn von einer Grösse, und zumal von einer Energiegrösse, die doch in der Energetik die Substanz *κατ' ἐξοχὴν* repräsentirt, muss man vor allen Dingen verlangen, dass sie durch den chemischen und physikalischen Zustand des betreffenden Systems auch wirklich bestimmt ist, in der Weise, dass wenn das System nach beliebigen Verände-

1) M. Planck, Wied. Ann. **57**. p. 78. 1896.

Digitized by Google

rungen wieder in einen früheren Zustand gelangt, auch die bezügliche Energiegrösse wieder ihren früheren Werth annimmt. Ohne diesen Satz würde ja das Energieprincip vollständig seine Bedeutung verlieren.“

Um die Kraft dieser Logik zu würdigen, braucht man nur die nun folgenden, auf die Volumenenergie bezüglichen Darlegungen mit der Veränderung zu lesen, dass statt des Wortes Volumenenergie das andere *Wärmeenergie* gesetzt wird. Wie man sehen wird, und wie aus dem in dieser Beziehung vollkommen symmetrischen Verhalten der Grössen dQ und pdv in der bekannten Form des ersten Hauptsatzes $dQ = dE + pdv$ mit Nothwendigkeit hervorgeht, wird dadurch eine gleich richtige, bezw. falsche Darlegung gewonnen. Es hiesse dann:

„Führt man nun das Gas durch eine fortlaufende Reihe von Zustandsänderungen, z. B. durch einen Carnotschen Kreisprocess in seinen alten Zustand zurück, so müsste nach dem Obengesagten, da das Gas seinen alten Zustand wieder einnimmt, auch seine Wärmeenergie wieder die alte, mithin ihre Gesammtänderung gleich Null sein. Es ist aber wohl bekannt, dass dies im allgemeinen mit jenem Integral (dem Integral $\int dQ$ durchaus nicht der Fall ist, sondern dass das Gas bei einem solchen Kreisprocess im ganzen je nach den Umständen positive oder negative Wärmeenergie abgiebt. Daher hat es überhaupt gar keinen Sinn von einer Wärmeenergie eines Gases zu reden, als von einer physikalischen Grösse, mit der gerechnet werden kann.

„Man wende hier nicht ein, dass es niemals auf den absoluten Werth der Wärmeenergie, sondern immer nur auf eine Differenz ankommt. Allerdings kommt es nur auf eine Differenz an, aber die Differenz der Wärmeenergieen in zwei bestimmten Zuständen muss eben eine ganz bestimmte sein, und darf nicht, wie das obige Integral, davon abhängen, auf welchem Wege man das Gas aus dem einen Zustande in den andern bringt.

„Clausius hielt diesen Umstand für so wichtig etc. etc.“

Durch diesen Umtausch scheint mir die Schwäche jener Beweisführung hinreichend klar gelegt zu sein. Das Recht, ein häufig auftretendes Glied der energetischen Gleichungen mit einem eigenen Namen zu belegen, ist in keiner Weise an

Digitized by Google

die Frage geknüpft, ob das Integral dieser Grösse nur von den äussersten Werthen, oder auch vom Wege abhängt. Denn indem wir dQ mit dem Namen der Wärmeenergie bezeichnen, machen wir von dem Recht gerade in einem Falle Gebrauch, bei welchem die Abhängigkeit vom Wege thatsächlich vorhanden ist. Aber noch mehr. Mit eben demselben Recht, mit welchem Clausius die „in einem Körper enthaltene Wärmemenge", die er in seiner Abhandlung VI mit dem Buchstaben H bezeichnet, als eine Grösse definirt, die nur von dem Zustande des Körpers abhängt, bei welcher also das Integral $\int dH$ vom Wege unabhängig wird, kann man eine (vom Integral $\int p dv$ verschiedene) Grösse als die in einem Körper enthaltene Volumenergie definiren, welcher die gleiche Eigenschaft zukommt. Ob eine solche Grösse einen kleinen oder grossen analytischen Nutzen hat, kommt hier nicht in Frage.

Nach der vorliegenden „Stichprobe", der einzigen, die ich anzustellen Gelegenheit habe, glaube ich zur Annahme befugt zu sein, dass mein zweiter Gegner zu seiner Verurtheilung der Energetik nicht in dem Grade berechtigt ist, welchen er für sich in Anspruch nimmt. Ich bin vollkommen überzeugt davon, dass es ihm möglich sein wird, in meinen Schriften angreifbare Stellen zu finden; sind mir doch selbst noch einige bekannt, auf welche Herr Boltzmann nicht hingewiesen hat. Hierüber habe ich mich schon an früherer Stelle ausgesprochen, und ich werde mich seinerzeit bemühen, sie zu verbessern. In Bezug auf sein vernichtendes Votum warte ich mit Heiterkeit das Urtheil der Geschichte ab. Wenn aber einstmals ein künftiger Geschichtsschreiber dieses Gebietes Neigung haben sollte, die Energetik (im engeren Sinne) als eine „reife Frucht" der Entwickelung unserer Wissenschaft zu bezeichnen, die nothwendig jedem in den Schoss fallen musste, der an den Baum rührte, so wird ihn der Aufsatz meines zweiten Gegners eines Anderen belehren. Und dies ist der Dank, den ich *ihm* schulde.

Digitized by Google

9. *Tafeln zur Reduction der Ablesungen an Quecksilberthermometern aus verre dur und den Jenaer Gläsern 16^{III} und 59^{III} auf die Wasserstoffscala; von Karl Scheel.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Im zweiten Bande der wissenschaftlichen Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sind die Resultate der von M. Thiesen, K. Scheel, L. Sell ausgeführten Vergleichungen von Quecksilberthermometern aus dem französischen verre dur (dem von Tonnelot zur Herstellung von Thermometern benutzten Glase) und den Jenaer Gläsern 16^{III} und 59^{III} untereinander veröffentlicht.[1] Bezeichnet man die mit diesen drei Thermometern gemessenen Temperaturen bez. mit t_T, t_{16} und t_{59}, so ergeben sich gemäss dieser Veröffentlichung:

$$t_T - t_{16} = -\,0{,}0518\,\frac{(100-t)\,t}{100^2},$$

$$t_T - t_{59} = +\,0{,}3077\,\frac{(100-t)\,t}{100^2},$$

wo t ohne wesentlichen Fehler die in einer der drei Scalen gemessene Temperatur bedeutet.

Verbindet man diese beiden Gleichungen mit der folgenden von Hrn. Chappuis[2] abgeleiteten Gleichung, welche die Beziehung zwischen der Scale des Thermometers aus verre dur und der als international gültig angenommenen Wasserstoffscale (t_H) darstellt:

$$10^{-3}(t_H - t_T) = -\,0{,}109\,210\,37\,(100-t)\,t + 5{,}892\,859\,7 \times 10^{-4}(100^2 - t^2)\,t - 1{,}157\,732\,47 \times 10^{-6}(100^3 - t^3)\,t,$$

oder wie man diese Gleichung auch schreiben kann:

---

1) Mit den gefundenen Resultaten lassen sich die Beobachtungen von Hrn. Grützmacher (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **15.** p. 250 bis 262. 1895) in gute Uebereinstimmung bringen.

2) Chappuis, Travaux et mémoires du bureau international des Poids et Mesures **6.** p. 116. 1888.

Digitized by Google

$$(1)\quad \left\{ t_H - t_T = \frac{(100-t)\,t}{100^2}\{-0{,}618\,59 + 0{,}004\,735\,1\,t - 0{,}000\,011\,577\,t^2\}, \right.$$

so ergeben sich die folgenden Formeln für die Reduction der Thermometer aus den Jenaer Gläsern 16^{III} und 59^{III} auf die internationale Wasserstoffskale:

$$(2)\quad \left\{ t_H - t_{16} = \frac{(100-t)\,t}{100^2}\{-0{,}670\,39 + 0{,}004\,735\,1\,t - 0{,}000\,011\,577\,t^2\}, \right.$$

$$(3)\quad \left\{ t_H - t_{59} = \frac{(100-t)\,t}{100^2}\{-0{,}310\,89 + 0{,}004\,735\,1\,t - 0{,}000\,011\,577\,t^2\}. \right.$$

Mit den Formeln (1), (2), (3) sind die folgenden Tabellen berechnet.

$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{\text{verre dur}}$

Einheit 0,0001°

Grad	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	— 0	— 61	— 119	— 176	— 231	— 283	— 333	— 381	— 427	— 472
10	— 515	— 556	— 595	— 632	— 668	— 702	— 734	— 764	— 793	— 820
20	— 846	— 870	— 892	— 913	— 933	— 951	— 968	— 984	— 998	—1011
30	—1023	—1033	—1042	—1050	—1057	—1063	—1067	—1070	—1072	—1074
40	—1075	—1074	—1072	—1069	—1096	—1062	—1057	—1051	—1044	—1036
50	—1027	—1018	—1008	— 997	— 985	— 973	— 960	— 947	— 933	— 918
60	— 903	— 887	— 870	— 853	— 836	— 818	— 800	— 781	— 762	— 742
70	— 722	— 701	— 680	— 659	— 638	— 616	— 594	— 571	— 548	— 525
80	— 502	— 479	— 455	— 431	— 406	— 382	— 358	— 333	— 308	— 283
90	— 257	— 232	— 207	— 181	— 156	— 130	— 104	— 78	— 52	— 26
100	0									

$t_{\text{Wassserstoff}} - t_{16}$

Einheit 0,0001°

Grad	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	— 0	— 66	— 130	— 191	— 250	— 307	— 362	— 415	— 466	— 515
10	— 562	— 607	— 650	— 691	— 730	— 767	— 803	— 837	— 869	— 900
20	— 929	— 956	— 981	—1005	—1028	—1049	—1068	—1086	—1103	—1118
30	—1132	—1144	—1155	—1165	—1173	—1180	—1186	—1191	—1195	—1198
40	—1199	—1199	—1198	—1197	—1194	—1190	—1185	—1179	—1173	—1165
50	—1156	—1147	—1137	—1126	—1114	—1101	—1088	—1074	—1059	—1043
60	—1027	—1010	— 992	— 974	— 955	— 936	— 916	— 896	— 875	— 853
70	— 831	— 808	— 785	— 761	— 737	— 713	— 688	— 663	— 637	— 611
80	— 585	— 558	— 531	— 504	— 476	— 448	— 420	— 391	— 362	— 333
90	— 304	— 275	— 245	— 215	— 185	— 155	— 124	— 93	— 62	— 31
100	0									

Digitized by Google

$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{59}$

Einheit 0,0001°

Grad	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	— 0	— 30	— 59	— 86	— 112	— 137	— 160	— 181	— 201	— 220
10	— 238	— 255	— 270	— 284	— 297	— 309	— 320	— 330	— 339	— 347
20	— 354	— 359	— 364	— 369	— 372	— 374	— 376	— 377	— 378	— 378
30	— 377	— 375	— 373	— 370	— 366	— 362	— 358	— 353	— 348	— 342
40	— 336	— 330	— 323	— 316	— 308	— 300	— 292	— 284	— 275	— 267
50	— 258	— 249	— 240	— 230	— 221	— 212	— 202	— 193	— 183	— 174
60	— 164	— 155	— 145	— 136	— 127	— 118	— 109	— 101	— 92	— 84
70	— 76	— 68	— 60	— 53	— 46	— 39	— 32	— 26	— 20	— 15
80	— 10	— 5	— 1	+ 3	+ 7	+ 10	+ 13	+ 15	+ 17	+ 18
90	+ 19	+ 20	+ 20	+ 19	+ 18	+ 16	+ 14	+ 11	+ 8	+ 4
100	0									

Die Formeln (1), (2), (3) gelten gemäss den Beobachtungen, aus welchen sie abgeleitet sind, nur für das Intervall 0 bis 100°. Wendet man dieselben auch auf Temperaturen unter 0° an, so erhält man die in folgender Tabelle enthaltenen Reductionen, welche jedoch entsprechend der Extrapolation mit einer grösseren Unsicherheit behaftet sind.

Grad	$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{\text{verre dur}}$	$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{16}$	$t_{\text{Wasserstoff}} - t_{59}$
— 5	+ 0,03°	+ 0,04°	+ 0,02°
— 10	+ 0,07	+ 0,08	+ 0,04
— 15	+ 0,12	+ 0,13	+ 0,07
— 20	+ 0,17	+ 0,19	+ 0,10
— 25	+ 0,23	+ 0,25	+ 0,14
— 30	+ 0,30	+ 0,32	+ 0,18
— 35	+ 0,38	+ 0,40	+ 0,23

Charlottenburg, Januar 1896.

Digitized by Google

10. *Die Schwankungen im Wasserdampfgehalte der Atmosphäre auf Grund spectroskopischer Untersuchungen; von Th. Arendt.*

Von den Bestandtheilen, welche die gasförmige Hülle unseres Planeten bilden, ist der Wasserdampf der variabelste, sowohl hinsichtlich seines Vorkommens an demselben Orte im täglichen wie jährlichen Verlaufe, als auch in Betreff seiner räumlichen Vertheilung in der Nähe der Erdoberfläche und innerhalb gewisser Grenzen auch mit zunehmender Entfernung von derselben. Während ein Cubikmeter Luft unter normalen Druckverhältnissen an heissen Sommertagen nahe 30 gr Wasser in dampfförmigem Zustande enthalten kann, ist es bei strenger Kälte und in grossen Erhebungen über dem Grunde des Luftmeeres oftmals nicht möglich messbare Mengen davon nachzuweisen. Die hervorragende Bedeutung des Wasserdampfes bei den meteorologischen Processen in der Atmosphäre, insofern diese durch den wechselnden Gehalt desselben bedingt sind, ist seit der Zeit, wo die Meteorologie den Weg der physikalischen Forschung betreten hat, richtig erkannt worden.

Berücksichtigt man nach anderer Richtung hin den Wasserdampf in seiner Eigenschaft als Gas, welches, in veränderlicher Grösse der Luft beigemischt, das eigenthümliche Verhalten derselben gegen die Strahlengattungen der verschiedensten Natur nicht unerheblich modificirt, so tritt die Wichtigkeit ausgedehnter Bestimmungen auch hier scharf hervor. Die Nothwendigkeit dazu ergiebt sich nicht allein, wenn es sich darum handelt, den Lichtstrahl auf seinem gekrümmten Wege beim Durchdringen der einzelnen atmosphärischen Schichten zu verfolgen, wie es die erreichbare Schärfe astronomischer Beobachtungen verlangt, um mit entsprechender Genauigkeit die Refraction in Rechnung zu ziehen, sondern auch aus der Erkenntniss, dass ein nicht unbeträchtlicher Procentsatz der Licht- und Wärmemengen, die uns von der Sonne übermittelt werden, nicht den Grund des Luftoceans erreichen, vielmehr

Digitized by Google

sich infolge von Reflexion und Absorption der directen Messung entziehen. Der starke Antheil des Wasserdampfes an diesen physikalischen Vorgängen ist bekannt; ich erinnere nur daran, dass nach den Untersuchungen von Violle u. A. der Einfluss jenes Gases auf die Abschwächung der Lichtstrahlen 200fach so gross sein soll, als der einer gleichen Masse trockener Luft. Um photometrische und bolometrische Messungen in vollem Umfange verwerthen zu können, ist es daher ein unabweisbares Bedürfniss, den Gehalt jenes wechselvollen Körpers in der Luft mit Sorgfalt ununterbrochen messend zu verfolgen. Wenn es auch gelingt, die Feuchtigkeit der Luft an der Erdoberfläche zu jeder Zeit mit hinreichender Sicherheit zu bestimmen, so ist man doch nicht ohne Weiteres zu Schlüssen auf die Gesammtmenge berechtigt, da mit der Aenderung der Luftströmungen auch oftmals Abweichungen in der gesetzmässigen Vertheilung des Wasserdampfes herbeigeführt werden. Um diese Lücken unseres Wissens auszufüllen, hat es nicht an Bestrebungen gefehlt, durch Verwendung des Spectroskopes geeignete Stützpunkte zu gewinnen.

Fast gleichzeitig mit dem Nachweise über den ursächlichen Zusammenhang zwischen dem veränderlichen Aussehen gewisser tellurischer Linien im Sonnenspectrum und dem Wasserdampfgehalte der Atmosphäre wurde von Janssen[1]) auch bereits auf die Verwerthung dieser Kenntniss bei der Discussion meteorologischer Verhältnisse aufmerksam gemacht und eine Methode gekennzeichnet, welche vergleichbare Angaben ermöglichte. Da dieses Verfahren keine praktische Bedeutung erlangt hat, will ich mich auf diesen Hinweis beschränken. Bemerkenswerther sind schon die Vorschläge von Cooke[2]), welcher aus der Häufigkeit der zwischen D_1 und D_2 auftretenden atmospärischen Linien einen Maassstab zur Beurtheilung des in der Luft im dampfförmigen Zustande enthaltenen Wassers bildete, und diese Beobachtungen zu den Feuchtigkeitsangaben an seinem Wohnorte in Beziehung setzte. Wohnt auch diesem Verfahren noch eine grosse Unvollkommenheit inne, so wird es doch in den Gegenden, welche eine

1) Janssen, Compt. rend. **54. 63. 101. 111.** Ann. Chim. et Phys. (4) **23.**

2) Cooke, On the aqueous lines of the solar spectrum. Proc. of the American Academy, Boston 1866.

Digitized by Google

wasserarme Luftumgebung besitzen, nicht ohne Erfolg verwendet werden können, um die Schwankungen im Wasserdampfgehalte der Atmosphäre zu verfolgen, und ungewöhnliche Zustände in den oberen Schichten aufzudecken. Meine Beobachtungen in Potsdam, auf welche ich weiter unten näher eingehen werde, haben innerhalb des Zeitraumes von Juli bis Mitte November bei Aenderungen in der Zenithdistanz der Sonne von 40—60° von den in demselben Spectralgebiete vorhandenen 10 tellurischen Linien eine Verringerung in der Anzahl bis auf 6 — von denen zeitweilig noch einige an der Grenze der Sichtbarkeit sich befanden — ergeben. Um einen Einblick zu gewähren, welches Aussehen das Spectrum in wasserdampfarmer Luft darbietet, gebe ich einige Mittheilungen Müller's wieder, welcher unter entsprechenden Verhältnissen auf dem Säntis beobachtete: „Von 119 Linien in der *D*-Gegend, welche zum grössten Theile ihre Entstehung dem Wasserdampfgehalte der Atmosphäre verdanken, sind bei angenähert mittlerer Beschaffenheit der Luft 58 bei einer mittleren Zenithdistanz der Sonne von 39,4° vollkommen verschwunden, bei der Zenithdistanz 61,1° fehlen noch 39, und erst bei einer Zenithdistanz 74,4° verringert sich die Zahl schnell auf 20."

Weit grössere Beachtung als die Beobachtungen von Cooke verdienen unstreitig die Untersuchungen von Cornu [1]), welcher nicht allein die Lage der Wasserdampflinien in der *D*-Gegend mittels vorzüglicher Hülfsmittel bestimmte, sondern auch Vorschläge machte, wie man am besten die Intensität dieser Linien feststellen könnte. Von hoher Bedeutung dabei ist der Hinweis, die fast unveränderlichen von der Absorption der Sonnenphotosphäre herrührenden Metalllinien, welche gleichfalls in verschiedener Stärke die Gruppe der durch Absorption des Wasserdampfes entstandenen Linien durchsetzen, zum Vergleiche heranzuziehen. Doch beschränkte sich der französische Physiker darauf, den Zeitmoment an einzelnen Tagen zu notiren, an welchen gewisse Wasserdampflinien das gleiche Aussehen von bestimmten Metalllinien hatten. Im Anschluss an diese Schätzungen wurde von Cornu dann

1) Cornu, Sur les raies telluriques, qu'on observe dans le spectre solaire au voisinage des raies *D*. Journ. de l'école polytechn. Cah. 15.

Digitized by Google

der Versuch aufgestellt auf Grund der mit dem Hygrometer gleichzeitig erhaltenen Werthe der Feuchtigkeit der Luft am Beobachtungsorte mit Hinzuziehen entsprechender theoretischer Ueberlegungen einen Schluss auf die Gesammtmenge innerhalb einer bestimmten Luftsäule von der Höhe der Atmosphäre zu ziehen. Zeigen auch die Endwerthe grössere Schwankungen untereinander, die wohl zum grössten Theile auf die nicht ganz zuverlässige Art der Berechnung zurückzuführen sind, so war doch die praktische Bedeutung der Methode dargethan.

Im engen Zusammenhange mit diesen Betrachtungen steht die Arbeit von G. Müller[1]), welcher — mit den besten instrumentellen Einrichtungen versehen — die Vertheilung und Intensität der tellurischen Linien in der Gegend von *D*, *a* und auf dem Gipfel des Säntis eingehend studirte; namentlich *C* wurde die veränderliche Stärke derselben bei verschiedenem Sonnenstande mit Interesse verfolgt. Das wechselnde Aussehen der einzelnen atmosphärischen Linien wurde durch Abschätzung nach einer zehntheiligen Scala, welche die Intensitätsgrenzen der Wasserdampflinien bei mittleren Luftverhältnissen umschloss, und für deren Stufenfolge sich in der Reihe der Metallinien genügend viele Fixpunkte hatten bestimmen lassen, ermöglicht. Die Bedeutung eines solchen Verfahrens besteht vor allem darin, dass man stets in der Lage ist, eine derartige Scala von neuem zu construiren und die Zuverlässigkeit derselben zu prüfen. Diese Einrichtung gewährte somit den Vortheil, die später in Potsdam unter wesentlich abweichenden meteorologischen Verhältnissen aber mit denselben physikalischen Hülfsmitteln ausgeführten Messungen zu den Beobachtungen auf dem Berge in Beziehung setzen zu können. Es zeigte sich: „Die Intensitäten der einzelnen Linien, abgeleitet aus den Beobachtungen an verschiedenen Tagen . . . nehmen bei wachsenden Zenithdistanzen der Sonne etwa in demselben Verhältnisse zu, wie die Längen der von den Sonnenstrahlen in der Atmosphäre durchlaufenen Wege.“ Und: „Der Anblick des weniger brechbaren Theiles des Spectrums

---

1) G. Müller, Photometrische und spectroskopische Beobachtungen angestellt auf dem Gipfel des Säntis. Publikat. des astrophysikalischen Observatriums zu Potsdam 8. 1893.

Digitized by Google

ist im grossen und ganzen auffallend ähnlich dem in der Ebene an kalten und trockenen Wintertagen, was mit der beobachteten Thatsache im Einklang steht, dass der Dunstdruck auf dem Berge im Sommer etwa ebenso gross ist, wie in der Ebene im Winter. Sorgfältige Intensitätsschätzungen der atmosphärischen Linien bei *D* und *C* können also ein brauchbares Mittel sein, um die Abnahme des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft mit der Höhe des Beobachtungsortes zu prüfen."

Durch das freundliche Entgegenkommen des Directors des benachbarten astrophysikalischen Observatoriums, Hrn. Geheimrath H. C. Vogel, war mir die Möglichkeit gegeben, die spectroskopischen Untersuchungen nach den von Cornu und Müller aufgestellten Grundsätzen unter den günstigsten physikalischen Bedingungen weiter zu führen, indem mir bereitwilligst die Erlaubniss gewährt wurde, das grosse Spectrometer daselbst zu benutzen. Die lebhafteste Unterstützung erfuhr der Verfasser dabei von Hrn. Prof. Müller, welcher nicht allein den Fortgang der Arbeit mit grossem Interesse begleitete, sondern dieselbe auch oftmals durch Rath und That förderte. Gerade dadurch, dass die Beobachtungen öfter in unabhängiger Weise von zwei Beobachtern ausgeführt wurden, ist die Zuverlässigkeit und Sicherheit der Resultate erheblich erhöht worden. Ich ergreife gern auch an dieser Stelle die Gelegenheit, den beiden Herren für ihre Liebenswürdigkeit und rege Theilnahme an der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

In Bezug auf das Spectrometer kann ich mich auf wenige Angaben beschränken, da die Einrichtungen nicht erheblich von den sonst gebräuchlichen abwichen; auch die Justirung des Instrumentes, die Einstellung des zu beobachtenden Spectrums und die Ausführung der Beobachtungen geschah unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmassregeln, wie sie bei derartigen Untersuchungen in der Physik gebräuchlich sind. Die Brennweite des Beobachtungs- wie Collimatorfernrohres betrug 1 m; die Spaltöffnung an letzterem, deren Einstellung mittels Mikrometerschraube geschah, wurde während der Zeit der Messungen unverändert beigehalten. Da indessen die baulichen Einrichtungen es nicht gestatteten, die Sonne

Digitized by Google

vom Aufstellungsorte dieses Spectrometers aus vom Aufgange bis zum Untergange zu verfolgen, wurden gelegentlich noch mit einem anderen Spectralapparate[1]) Beobachtungen angestellt, welcher in einem Häuschen auf dem Dache des Observatoriums untergebracht war. Dieses Instrument bestand aus zwei Fernrohren von 37 mm Objectivöffnung und 400 mm Brennweite, welche auf einem starken Holzgestell unveränderlich befestigt waren. Zur Erzeugung des Spectrums diente ausschliesslich ein Metallgitter, welches auf der Rowland'schen Theilmaschine hergestellt war; es wurde stets dieselbe Seite von dem direct reflectirten Spaltbilde zur Beobachtung benutzt. Bei einer Länge von 80 mm und einer Breite von 53 mm enthält die Gitterfläche auf jeden englischen Zoll 14436 Striche; somit beträgt die Entfernung je zweier Striche 0,0017596 mm. Während der ganzen Dauer der Untersuchung kam nur das Spectrum der dritten Ordnung, welches bei weitem das lichtstärkste und beste war, zur Verwendung. Die Beobachtungen geschahen bei unveränderter Lage der beiden Fernrohre zu einander; am grossen Spectrometer bildeten dieselben einen Winkel von 70°, beim kleinen Apparate von 30°. Grosse schwarze Leinwandschirme schützten das Auge vor diffusem Tageslicht; auch vom Gitter wurde seitliches Licht sorgfältig ferngehalten.

In verschiedener Hinsicht schien es vortheilhaft, die atmosphärischen Linien der Gruppen *C* und *D* zur Beobachtung heranzuziehen. Einmal ist der Nachweis nicht unwichtig, ob die Aenderungen der Wasserdampflinien an weit getrennten Stellen des Spectrums gleichmässig vor sich gehen, andererseits wurde diese Auswahl getroffen, um die Grenzen der Genauigkeit der gewählten Schätzungsmethode in Gruppen von verschiedener Linienintensität zu prüfen, und schliesslich konnte der farbige Hintergrund — bei *D* gelb, bei *C* roth — die Empfindlichkeit des Auges beeinflussen und somit nicht ohne Bedeutung für die Zuverlässigkeit der Messungen sein.

Der Weg, welcher bei den von mir ausgeführten spectroskopischen Beobachtungen der tellurischen Linien bei *C* und *D* eingeschlagen wurde, um den veränderlichen Charakter der-

1) Mit diesem Instrumente waren die Beobachtungen auf dem Säntis ausgeführt worden.

Digitized by Google

selben zu studiren, weicht nicht unwesentlich von dem Verfahren Müller's und Cornu's ab. Auf Veranlassung des ersteren habe ich den Versuch gemacht, ein in der Astronomie bei der Beobachtung der veränderlichen Sterne zur Anwendung gebrachtes Verfahren, welches in grossem Umfange und mit bestem Erfolge Verwendung findet und das unter dem Namen der „Stufenschätzungsmethode“ bekannt ist, auf die vorliegenden Verhältnisse zu übertragen. Das Charakteristische dieser Methode besteht darin, dass nicht *Intensitätsverhältnisse*, sondern *Intensitätsunterschiede* zur Beurtheilung gelangen. Da nun das menschliche Auge die Fähigkeit besitzt, noch minimale Helligkeitsunterschiede mit Schärfe zu erkennen, so ist durch Verwerthung dieser Eigenschaft des Auges ein Verfahren gewonnen worden, welches in der Astronomie zu Resultaten geführt hat, die an Genauigkeit nicht hinter den mittels physikalischer Hülfsmittel erhaltenen Bestimmungen zurückstehen. In ähnlicher Weise wie in der Astronomie definire ich die Bedeutung einer *Stufe* in der folgenden Weise: Wenn von zwei nicht allzu weit voneinander entfernten Spectrallinien bei wiederholter abwechselnder Betrachtung die eine ebenso häufig wie die andere als die intensivere erscheint, so sage ich: „es findet vollkommene Gleichheit zwischen beiden statt, es ist kein Stufenunterschied vorhanden“. Wird aber die eine Linie bei wiederholter Betrachtung häufiger als die andere für die stärkere erklärt, so nenne ich den Intensitätsunterschied eine Stufe. Ist es auf den ersten Blick und bei erneuter Prüfung stets zweifellos ersichtlich, welche von den beiden Linien die intensivere ist, so unterscheiden sich nach meiner Definition die Linien um zwei Stufen. Ein noch deutlicher in die Augen springender Unterschied wird als „drei Stufen“ bezeichnet. Noch weiter zu gehen ist im allgemeinen nicht rathsam, weil dann die Sicherheit der Beurtheilung gänzlich aufhört; nur in Ausnahmefällen wird man eine Intensitätsdifferenz von vier Stufen direct schätzen dürfen.

Vergegenwärtigt man sich das Bild, welches das Spectroskop bei verschiedenem Sonnenstande in der Gegend von D und C dem Auge darbietet, so unterliegt es keinem Zweifel, dass den Hauptanhalt bei der Beurtheilung der atmosphärischen Linien der Grad ihrer Schwärzung ausmacht, welche in

Digitized by Google

stärkerem Maasse als ihre Verbreiterung Aenderungen unter verschiedenen meteorologischen Verhältnissen erfährt; und die Vergleichung wird um so zuverlässiger ausfallen, je weniger die in Betracht kommenden Linien in der Breite verschieden sind. Bei der Auswahl der Vergleichslinien musste naturgemäss diesem Umstande Rechnung getragen werden, da andererseits die Intensitätsbestimmungen auch erheblich erschwert worden wären. Trotzdem war es nicht immer möglich, unter den günstigsten Bedingungen die Schätzungen auszuführen, sofern die Linien wohl in der Breite, aber nicht in der Schwärzung übereinstimmten. In diesem Falle musste zur richtigen Beurtheilung der Wasserdampflinie auch der Grad der Schwärzung der in der Stufenfolge nächst höheren Linie berücksichtigt werden, und in entsprechender Weise wurde der Stufenwerth der veränderlichen Linie um eine mittlere Grösse erhöht. Vor allem war es wichtig, bei der Schätzung nur scharfe Linien zu benutzen. Ich will hierbei gleich Gelegenheit nehmen zu bemerken, dass man gar zu leicht geneigt ist, die intensiveren Linien auch als die breiteren aufzufassen.

Was nach anderer Richtung hin die Genauigkeit der Vergleichungen anbetrifft, so ist hervorzuheben, dass die Schätzungen um so sicherer ausfallen werden, je näher innerhalb gewisser Grenzen die zu vergleichenden Linien bei einander stehen; jedenfalls ist es von grossem Vortheile, wenn sich dieselben gleichzeitig im Gesichtsfelde befinden, sodass diese mit einem Blicke übersehen werden können. War man gezwungen, das Beobachtungsfernrohr oder das Gitter um eine kleine Strecke zu bewegen, so war die Sicherheit schon etwas beeinträchtigt. Bei den vorliegenden Verhältnissen am grossen Spectrometer war es bei der Ausdehnung der in der Nähe von *D* beobachteten Spectralgegend beim Uebergange vom einen Ende zum anderen nothwendig, das Ocular etwas zu verstellen, um die Bestimmungen bei gleicher Schärfe der zu vergleichenden Linien ausführen zu können; da nun einige Wasserdampflinien diese extreme Lage im Spectrum einnahmen, so wurde bei besonders grosser Entfernung der unveränderlichen Vergleichslinien unter solchen Umständen die Messung sehr erschwert. Es dürfte rathsam erscheinen, eine grössere Anzahl von

Digitized by Google

Metalllinien von gleicher Intensität aufzustellen, deren Lage stets die Möglichkeit grösserer Nähe mit den zu schätzenden Linien gewährt; leider sind völlig übereinstimmende Linien in dem untersuchten Spectralgebiete keineswegs häufig. Von grösster Bedeutung ist auch die Helligkeit des Spectrums, die schon durch den Vorübergang von Cirruswolken vor der Sonnenscheibe beeinflusst wird; nicht immer liess sich das Aussehen durch das Einschalten einer Linse in den Gang der Lichtstrahlen derart verbessern, dass zuverlässige Resultate erzielt werden konnten, da die Linien dann meist nicht die frühere Schärfe aufwiesen.

In ähnlicher Weise wie in der Astronomie ein System von Fundamentalsternen aufgestellt wird, deren Helligkeiten mit grosser Genauigkeit ermittelt sind und, an welche die Gesammtheit der übrigen Sterne durch Differenzmessungen angeschlossen wird, sind hier von einer Reihe unveränderlicher Spectrallinien von verschiedener Stärke die Stufenunterschiede genau bestimmt worden. Diese Linien bilden gewissermassen das Fundament der ganzen Arbeit; von deren Sicherheit ist zum grossen Theile die Genauigkeit der ausgeführten Schätzungen abhängig. Bei der Auswahl dieser Linien, welche die Anhaltspunkte für die späteren Messungen boten, ist ausser der Schärfe auch die möglichst gleichmässige Vertheilung derselben über das Spectrum berücksichtigt worden. Den Ausgangspunkt bildeten die schwächsten Linien, von denen ausgehend immer stärkere angeschlossen wurden; doch waren die Festsetzungen leider nicht immer so zu treffen, dass die aufeinanderfolgenden Linien stets nur um eine Stufe differirten; in solchen Fällen wurde der Stufenunterschied durch Vermittelung von Hülfslinien bestimmt. So entstand die folgende Scala bei *D* und *C*.

Die Vergleichungen wurden sowohl von Müller wie von mir vielfach wiederholt, um die denkbar grösste Sicherheit in der Stufenfolge zu erreichen. Die Scala, welche jetzt vorliegt, kann als zuverlässige Grundlage der Messungen betrachtet werden. In den Uebersichten sind die Vergleichslinien bei *D* und *C* in aufsteigender Stärke aufgeführt; um die genaue Lage zu kennzeichnen, sind die Wellenlängen beigefügt, wie ich dieselben in der Abhandlung Müller's vorgefunden habe.

Digitized by Google

Eine weitere Columne lässt die Stufenunterschiede der einzelnen Linien in Bezug auf die schwächste erkennen. Die Reihen sind unabhängig voneinander entstanden; doch liegt kein Grund vor zu der Annahme, dass der Stufenwerth in beiden Fällen ein abweichender ist.

D-Gruppe.

Bezeichnung der Linien	Wellenlänge	Stufenunterschied in Bezug auf I
I	590,286 $\mu\mu$	0
II	592,249	3
III	589,963	6
IV	589,146	7
V	591,037	11
VI	595,344	14
VII	593,001	18
VIII	592,812	19
IX	591,653	21
X	590,598	23
XI	595,301	26
XII	595,703	27
XIII	593,499	28
XIV	594,886	29

C-Gruppe.

Bezeichnung der Linien	Wellenlänge	Stufenunterschied in Bezug auf 1
1	648,312 $\mu\mu$	0
2	651,887	3
3	649,930	5
4	649,676	7
5	648,219	10
6	649,723	14
7	647,197	15
8	650,000	16
9	649,412	20
10	649,532	22

Leider war es nicht möglich, die Linien von verschiedener Stärke gleichmässig über das Spectrum zu vertheilen; die vorliegende Tabelle zeigt, dass bei *D* die stärkeren Vergleichslinien mehr nach dem rothen Ende zu, die schwächeren zum grössten Theile auf der entgegengesetzten Seite sich befinden.

Im Zusammenhange mit den Scalen ist nun eine Reihe von Wasserdampflinien fortlaufend beobachtet worden. Ich

Digitized by Google

habe mich nicht auf eine einzelne Linie in jeder Gruppe beschränkt, sondern in jeder sind regelmässig sechs Linien von verschiedener Stärke auf ihre Intensität geprüft worden; kürzere Beobachtungsreihen liegen aus der *D*-Gegend noch von anderen Wasserdampflinien vor. Die grössere Auswahl von sechs wurde deshalb getroffen, um die Sicherheit der Endresultate zu erhöhen und einen besseren Einblick in die Genauigkeit der Methode zu gewähren. Da die untersuchten Absorptionslinien tellurischer Natur in der Stärke voneinander abwichen, so mussten bei der Schätzung stets mehrere Linien zum Vergleiche herangezogen werden, wodurch wiederum etwaige noch vorhandene geringe Unsicherheiten in der Scala bei der Vereinigung aller zum Mittelwerthe in Wegfall kamen. Auch bei der Auswahl der veränderlichen Linien war die Schärfe des Aussehens und die günstige Lage zur Scala entscheidend; eine Ausnahme von dem letzteren Punkte bildete nur eine Liniengruppe, für welche von Cornu[1]) die Bezeichnung „le petit triplet" eingeführt ist, und welche trotz der weniger günstigen Lage am Ende der untersuchten Spectralgegend in den Kreis der fortlaufenden Beobachtung gezogen wurde, da dieselbe durch die vorangegangenen Untersuchungen von Cornu über den veränderlichen Charakter jener ein besonderes Interesse beanspruchte. In der folgenden Tabelle sind die Linien bei *D* und *C* in abnehmender Stärke angeordnet und mit Buchstaben bezeichnet worden; die lateinischen wurden für die Wasserdampflinien bei *D* verwendet, die griechischen für jene bei *C*, zur Orientirung ist die Wellenlänge jeder Linie beigefügt.

D-Gruppe.

Bezeichnung der Linien	Wellenlänge
a	591,993 $\mu\mu$
b	591,936
c	590,177
d	593,240
e	595,820
f	595,890

1) *a*, *b* bilden mit einer dritten hier nicht aufgeführten Linie (doppelt und unscharf) nach Cornu „le grand triplet"; *e*, *f* und eine nicht genannte dritte Linie bilden „le petit triplet". Beide Liniengruppen fallen bei Besichtigung des Spectrums der *D*-Gegend infolge ihrer Anordnung — je drei in gleichen Abständen voneinander — sofort in die Augen.

Digitized by Google

C-Gruppe.

Bezeichnung der Linien	Wellenlänge
α	651,524 μμ
β	649,115
γ	648,043
δ	648,312
ε	649,325
ζ	647,349

Diese Linien wurden nun regelmässig während jeder durch günstige Witterungsverhältnisse ermöglichten Beobachtungsreihe durch Schätzung in die Scala der Vergleichslinien eingefügt, und zwar wurde dabei in der Weise verfahren, dass sowohl die nächst intensivere als die nächst schwächere Vergleichslinie bei der Beurtheilung berücksichtigt wurde. So entstanden die Resultate der Beobachtungen, welche in den folgenden Uebersichten aufgeführt sind. Die Angaben über die Linien bei *C* sind weniger zahlreich, als die bei *D*, da erst nahezu einen Monat später mit den Beobachtungen jener begonnen wurde. In den ersten Columnen findet man das Datum, die mittlere Zeitangabe nach Ortszeit während der Ausführung der Beobachtungsreihe, welche unter günstigen Verhältnissen ca. 5 Minuten umfasste, und die diesen Zeitangaben entsprechenden Zenithdistanzen der Sonne. Auf Grund der letzteren Werthe gelangte man unter Zuhülfenahme einer Tabelle von Laplace, welche sich in der Dissertation von Maurer[1]) abgedruckt findet, zu der von dem spectroskopisch untersuchten Lichtstrahle zurückgelegten Wege innerhalb der Atmosphäre, welche Zahlen die vierte Columne ausfüllen. Dabei ist zu bemerken, dass diese sich sämmtlich auf diejenige Atmosphärenschicht als Einheit beziehen, welche vom Lichte bei der Zenithdistanz der Sonne gleich 0 durcheilt werden würde. Sodann folgen die Stufenwerthe für die einzelnen Linien, welche in der letzten Columne zum Mittelwerthe vereinigt sind; dieser hat bei den späteren Betrachtungen ausschliesslich als Ausdruck für die Veränderlichkeit des Wasserdampfgehaltes der Luft Verwendung gefunden.

---

1) M. J. Maurer: Die Extinktion des Fixsternlichtes in der Atmosphäre in ihrer Beziehung zur astronomischen Refraktion. Zürich 1882. Inaug.-Dissertation.

Digitized by Google

Tabelle A.
D-Gruppe.

Datum	Mittlere Zeit Potsdam	Scheinbare Zenithdistanz	Weglänge	Wasserdampflinien						
				a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	Mittel
August 9	11h 45m a. m.	86,7	1,25	20	20	18,5	17	12	10	16,2
10	9 23	48,7	1,51	28,5	27	26	25	21	18,5	24,3
10	11 45	37,0	1,24	25	24	24	22	18	15	21,3
11	9 5	51,3	1,60	30	30	28,5	27	22	20	26,2
12	9 5	51,5	1,61	30,5	28,5	29	28	23	20	26,5
12	11 5	39,2	1,29	27,5	27	26	24	19	16	23,2
13	9 4	52,1	1,62	29,5	28,5	27	26	20,5	19	25,1
15	12 17 p. m.	38,3	1,28	25	24	23	22	17	14	20,8
16	9 4 a. m.	52,6	1,64	26	25	24	21	17	15	21,3
17	11 26	39,7	1,30	19	19	15	15	9	8	14,2
18	9 6	52,8	1,65	22	21	21	20	15	13	18,7
18	11 0	41,3	1,33	20	22	18	18	13	10,5	16,9
19	11 20	40,6	1,31	21	21	19	18	15	13	17,8
20	8 58	54,4	1,72	22	22	22	22	17	15	20,0
20	11 23	40,7	1,31	21	21	21	19	15	13	18,3
21	9 8	53,4	1,68	30	30	28,5	28	23	22	26,9
22	9 1	54,4	1,72	31	31	29	27	22	19	26,5
22	11 22	41,4	1,33	28,5	28	26	24	19,5	18	24,0
23	11 22	41,8	1,34	23	23	21	20,5	15	13	19,2
24	9 6	54,3	1,71	32	31	31	29	24,5	22	28,2
24	11 34	41,7	1,33	29	28	27	25	20	18	24,5
26	8 57	56,0	1,79	23	22	21	20	15	13	19,0
26	11 32	42,4	1,35	21,5	21,5	18,5	18,5	13	11	17,3
27	11 32	42,7	1,36	30	29	27	25,5	22	19	25,4
28	9 4	55,6	1,77	24,5	24	23	22,5	18	14	21,0

Digitized by Google

Datum	Mittlere Zeit Potsdam	Scheinbare Zenithdistanz	Weglänge	Wasserdampflinien						
				a	b	c	d	e	f	Mittel
August 29	9^h 11^m	55,0	1,74	32	31	31	29	24	22	28,2
30	9 0	56,7	1,82	27,5	26	24	25	20	18	23,4
30	11 18	44,3	1,40	25	22	22	22	17	15	20,5
31	9 12	55,5	1,76	23	22,5	23	19	16,5	14	19,7
Septbr. 1	9 0 a. m.	57,2	1,85	29	29	28	26	22	19	25,5
1	11 38	44,3	1,40	26,5	27,5	24	22	18,5	17	22,6
2	8 59	57,6	1,87	22	22	20	20	15	13	18,7
2	11 54	44,5	1,40	21	21	18	18	13	11	17,0
3	9 2	57,4	1,86	28	27	25	24	21	18	23,8
4	8 59	58,1	1,89	25	24	23	22	18	16	21,3
4	11 26	45,8	1,43	22	21,5	22	20	16	14	19,2
5	8 59	58,5	1,91	31	29,5	29	28	23	21	26,9
6	8 59	58,8	1,93	30	29	29,5	27,5	22	20	26,3
6	11 22	46,5	1,46	28,5	27	26,5	25	20	18	24,2
7	9 2	58,6	1,92	32,5	30,5	31	29	24	21,5	28,1
7	11 28	46,7	1,46	30	28,5	29	27	22	21	26,2
8	9 15	57,3	1,86	28,5	27	27	24,5	22	19	24,7
9	11 22	47,7	1,49	27	27	24,5	22	20	18	23,1
10	9 2	59,4	1,96	28	28	27	24,5	22	20	24,9
10	11 28	47,8	1,49	25	25	24	22	20	18	22,3
11	8 54	60,7	2,03	25	25	24	22	18	15	21,5
11	11 18	48,5	1,51	26	26	24	22	19	17	22,2
12	8 44	62,3	2,14	30	29	28	26	22	20	25,8
13	8 42	62,9	2,18	29	28	27	25	22	20	25,2
15	10 59	50,8	1,58	24	24	23	21	16	14	20,3
15	11 50	49,3	1,53	24	24	22	20	16	14	20,0

Digitized by Google

Datum	Mittlere Zeit Potsdam	Scheinbare Zenithdistanz	Weglänge	Wasserdampflinien						
				a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	Mittel
Septbr. 16	11^h 44^m	49,7	1,54	24	23	22,5	20,5	16	14	20,0
17	11 46	50,1	1,55	27	27	26	24	19	17	23,3
19	8 56	62,8	2,18	28,5	28	27,5	26	22	19	25,2
19	11 23 a. m.	51,3	1,60	25	25	24	22	18	15	21,5
20	8 48	64,1	2,28	22	22	21	20	17	15	19,5
21	9 52	57,6	1,87	21	21	20	18,5	15	13	18,1
21	11 40	51,7	1,61	19	20	18,5	16,5	13	11	16,3
22	8 44	65,3	2,38	27	27	26	22	19	17	23,0
22	10 53	53,6	1,68	22,5	23	22	21	17	15	20,1
23	8 52	64,5	2,31	24	24	23	22	18	15	21,0
23	10 52	54,0	1,70	22	21,5	20,5	18,5	15	13	18,4
24	8 52	64,8	2,33	27	26,5	25,5	22	18,5	16	22,6
24	11 22	53,2	1,67	24	24	23,5	21,5	17	14	20,7
25	10 52	54,7	1,73	20,5	20,5	19,5	18	12	9,5	16,7
25	12 16 p. m.	53,4	1,68	20	20	19	18	11,5	9	16,3
26	8 38 a. m.	67,1	2,55	29	28	28	26	22	20	25,5
26	11 22	54,0	1,70	23	22	22	20	16	14	19,5
27	8 40	67,2	2,56	24	24	23	22	18	16	21,2
27	10 58	55,2	1,75	22	22	21	18,5	16	14	18,9
28	8 45	66,9	2,53	31	31	30	28	23	21	27,3
28	11 6	55,2	1,75	28	28	28	25	21	18,5	24,8
29	8 54	66,1	2,45	29	29	28,5	27	22	20	25,8
29	10 58	55,9	1,78	27	27	26	25	20	18	23,8
30	8 59	65,9	2,43	31	30	30	28	24	22	27,5
30	11 42	55,2	1,75	29	28	28	26	22	19	25,3

Digitized by Google

Tabelle B.

C-Gruppe.

Datum		Mittlere Zeit Potsdam	Scheinbare Zenithdistanz	Weglänge	Wasserdampflinien						
					α	β	γ	δ	ε	ζ	Mittel
Septbr.	1	9^h 10^m a. m.	56,0	1,79	16	16	14	11	10	3,5	11,8
	1	11 33	44,4	1,40	14	14	12	8,5	7	2	9,6
	3	9 21	54,5	1,72	16	16	12	10	9	3	11,0
	3	11 18	45,4	1,42	13	12	11	8	6	1	8,5
	4	9 19	55,7	1,78	14	14	12	9	8	1	9,7
	4	11 22	45,8	1,43	12,5	12	10	6	4	−2	7,1
	5	9 10	57,1	1,84	18	18,5	15	13	11,5	6	13,7
	5	11 14	46,5	1,45	16	16	14	11	11	3,5	11,9
	6	9 8	57,5	1,86	18,5	19	16	14	12	6	14,2
	6	11 16	46,7	1,46	16	16	13	11	10	3	11,5
	7	11 20	46,9	1,47	18	18	14	12	12	4	13,0
	8	11 10	47,7	1,48	14	13	11	9	7	2,5	9,4
	9	8 58	59,6	1,97	15	15	12,5	11	10	4	11,2
	9	11 26	47,5	1,48	13	12,5	11,5	9	8	2	9,3
	10	9 11	58,3	1,90	18	16	13	12	11	4	12,3
	10	11 37	47,6	1,48	15	14	12	10	8,5	0	9,9
	11	11 21	48,4	1,50	16	15	12	9,5	9	2	10,6
	12	8 52	61,1	2,06	16,5	16	14	11	10	4	11,9

Digitized by Google

Datum	Mittlere Zeit Potsdam	Scheinbare Zenithdistanz	Weglänge	Wasserdampflinien						
				α	β	γ	δ	ε	ζ	Mittel
Septbr. 12	$11^h\ 10^m$ a. m.	49,2	1,53	14	12,5	10,5	8,5	7	1	8,8
19	8 49	63,5	2,23	16	16	14	12	11	4	12,2
19	11 31	51,1	1,59	14	13	11	9	7	2	9,3
22	8 51	64,4	2,30	17	15	12	10	9	2	10,8
22	10 48	53,8	1,69	13	12	10	8	6,5	−1	8,1
23	8 54	64,2	2,29	14	13	11,5	9	7	1,5	9,3
23	10 46	54,3	1,71	12	11	10,5	8	4	−1,5	7,3
24	8 57	64,2	2,29	16	14	11	9	8	0	9,7
24	11 27	53,1	1,66	14	12	10	8	6	−1	8,2
26	8 43	66,7	2,51	16	16	12,5	12	11	4	11,9
26	11 26	53,9	1,70	12,5	11	10	8	6	−1	7,8
27	8 46	66,4	2,48	15	14	12	9,5	9	1	10,1
27	11 1	55,0	1,74	13	12	10	7	6	−1	7,8
28	8 59	65,2	2,37	17	17	14	12,5	12	6	13,1
28	11 1	55,4	1,76	16	15,5	12,5	11	10	2	11,2
29	8 59	65,5	2,40	19	18,5	15	12,5	11,5	6	13,8
29	10 53	56,2	1,80	15,5	15,5	13,5	11,5	10	2	11,3
30	8 41	67,9	2,64	22	22	19	15,5	15	11	17,4
30	11 36	55,2	1,75	17	18	14,5	13	11,5	6	13,3

Schon ein flüchtiger Blick auf diese Zusammenstellungen zeigt, dass die stärkste Vergleichslinie der D-Gruppe XIV wiederholt bei den Schätzungen um einige Stufen überschritten wurde, während als schwächste Vergleichslinie IV herangezogen wurde; andererseits ergiebt Tabelle B, dass die obere Grenze der Scala bei der C-Gruppe ausreichte, aber ζ wiederholt hinter der schwächsten Linie 1 an Intensität zurückblieb. Um nun ein Urtheil über die Genauigkeit der angewandten Methode und einen Einblick in die Zuverlässigkeit der Schätzungen zu erhalten, habe ich die Fehlergleichungen in der gebräuchlichen Weise aufgestellt.

Die Berechnung geschah unter der Annahme, dass die Aenderungen der einzelnen Wasserdampflinien desselben Spectralgebietes von einem Termine zum anderen in gleicher Weise um denselben Stufenwerth vor sich gegangen seien. Sodann ergiebt sich zur Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers für eine einzelne Linienschätzung der Ausdruck:

$$\mu = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{v^2}{(n-1)(m-1)}}$$

und somit für den Mittelwerth einer täglichen Beobachtungsreihe:

$$q = \frac{\mu}{\sqrt{m}},$$

wo v die Summe aller Fehlerquadrate, n die Anzahl der Beobachtungsreihen und m die Zahl der Linien für jede Reihe bedeutet; also in der D-Gruppe

$$n = 76$$

$$m = 6,$$

in der C-Gruppe:

$$n = 37$$

$$m = 6.$$

Aus beiden Gruppen ergiebt sich als wahrscheinlicher Fehler einer einzelnen Schätzung der gleiche Werth:

$$\mu = \pm\, 0{,}45$$

Stufen. Fasst man nach Ausführung der einzelnen Rechnungen besondere Einzelheiten derselben in das Auge, so gelangt man zu interessanten Schlüssen über die Güte der Messungen.

Digitized by Google

Zunächst zeigte ein Ueberblick über die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen von den Ausgleichswerthen, dass in der *D*- wie in der *C*-Gegend bei allen sechs Linien fast gleich viele positive und negative Vorzeichen vorkommen. Eine deutliche Beeinflussung bei der Schätzung tritt dabei nur bei der Linie *f* hervor, welche in 55 von 76 Fällen dasselbe Vorzeichen wie *e* besitzt; beide Linien sind bekanntlich dicht bei einander gelegen.

Aus der Betrachtung der Summen der Fehlerquadrate der einzelnen Linien von den ausgeglichenen Werthen ergiebt sich, dass fast alle Linien bei *D* mit gleicher Genauigkeit geschätzt wurden; eine wenig grössere Unsicherheit besitzen *b* und *f*; wesentlich grössere Unterschiede treten bei den entsprechenden Zahlen aus den Werthen der Linien bei *C* hervor, welche gleiche Zuverlässigkeit für β, γ, δ, ε aussprechen, und erheblich geringere Genauigkeit namentlich für ζ angeben. Dieses auffallende Resultat dürfte auf den Mangel an einer noch schwächeren Vergleichslinie zurückzuführen sein, welche als untere Grenze bei manchen Schätzungen noch Verwendung finden konnte.

Die vorliegenden Tabellen gestatten auch, die mittleren Intensitätsunterschiede der geschätzten Linien kennen zu lernen. Bezeichnet man die mittlere Intensität der schwächsten Linie mit 0, so zeigen sich folgende Stufenunterschiede:

$a = 9{,}6$	$\alpha = 12{,}9$
$b = 9{,}1$	$\beta = 12{,}4$
$c = 8{,}1$	$\gamma = 10{,}0$
$d = 6{,}5$	$\delta = 7{,}7$
$e = 2{,}2$	$\varepsilon = 6{,}5$
$f = 0{,}0$	$\zeta = 0{,}0$

Ein directer Aufschluss über die Aenderungen im Wasserdampfgehalte der Atmosphäre innerhalb mehrerer Stunden oder von Tag zu Tag lässt sich aus den übermittelten Beobachtungen nicht ohne weiteres entnehmen, da dieselben meist bei verschiedenem Sonnenstande ausgeführt sind. Der Einfluss der Weglänge tritt ganz auffallend schon darin hervor, dass die Morgenbeobachtungen fast regelmässig grössere Linienintensitäten aufweisen als die Mittagbeobachtungen. Man wird aber nur dann ein Bild von den Quantitätsänderungen des Wasserdampfes im Luftmeere geben können, wenn alle Werthe auf

Digitized by Google

dieselbe Wegstrecke reducirt worden sind. Würde man die vorhandenen Beobachtungen auf 1,50 Schichteinheiten beziehen, welchen ein Sonnenstand bei 48,3° Zenithdistanz entsprechen würde, so würden für die obigen Resultate Correctionen für höchstens 0,78 Wegeinheiten nothwendig sein. Weit ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man Winter- und Sommerbeobachtungen combiniren muss. Würden dabei nur um die Mittagszeit ausgeführte Schätzungen in Frage kommen, so würden doch noch ca. drei Schichteinheiten zu berücksichtigen sein. Die Schwierigkeit der Reduction lässt sich natürlich umgehen, wenn alle Messungen während des ganzen Jahres bei demselben Sonnenstande ausgeführt werden. Die Vortheile würden aber durch Unsicherheiten in anderer Beziehung leicht verloren gehen, da man in diesem Falle gezwungen wäre, die Scala aus Mangel an genügender Anzahl von stärkeren Vergleichslinien in der bisher beobachteten Spectralgegend über dieselbe hinaus auszudehnen, sodass unter Umständen die zu vergleichenden Linien in nicht unbeträchtlicher Entfernung sich befinden. Auch darf man nicht vergessen, dass zur Zeit des tiefsten Mittagsstandes der Sonne, bei dem die Zenithdistanz 75,9° beträgt, und welcher wohl für die Beobachtungszeit während des Jahres bestimmend sein dürfte, die Beobachtungen in der warmen Jahreszeit häufig durch Wolken beeinträchtigt werden können, sodass die Continuität einer längeren Beobachtungsreihe gefährdet wird. Sodann möchte ich hervorheben, dass die Wasserdampflinien im Winter beim höchsten Stande der Sonne oft so schwach erscheinen, dass eine genaue Schätzung nur bei sehr lichtstarkem Spectrum möglich ist. Solche Schwierigkeiten machten sich schon beim Beginne der kalten Jahreszeit bemerkbar; bei der Beobachtung am 30. November 1895 um die Mittagszeit war in der C-Gruppe ζ ganz verschwunden, während die übrigen Absorptionslinien des Wasserdampfes so schwach waren, dass keine Vergleichslinie zur Schätzung ausreichte; auch in der D-Gegend trat die Armuth der Atmosphäre an Wasserdampf in dem wenig intensiven Aussehen der betreffenden Linien stark hervor; e und f entzogen sich völlig der Beurtheilung; wie ich beiläufig bemerken will, waren nur zwei Wasserdampflinien zwischen D_1 und D_2 erkennbar.

Digitized by Google

Mit Hinblick auf die bei der vorliegenden Untersuchung nothwendigen Reductionen an den Schätzungen wurden von Anfang an, so oft es anging, an jedem Tage zweimal Messungen bei verschiedenem Sonnenstande angestellt. Aus diesen Angaben lässt sich leicht ein Correctionsglied bestimmen, sofern nur der gesetzmässige Zusammenhang zwischen Weglänge und Stufenwerth der Linien bekannt ist. Nach Cornu und Müller soll die Zunahme der Linienintensität der Vergrösserung des Luftweges direct proportional sein. Bei der Bedeutung, welche dieses Gesetz im vorliegenden Falle besitzt, schien es mir wichtig, dasselbe noch einmal eingehend zu prüfen; zu dem Zwecke wurde eine Anzahl von Beobachtungsreihen bei dem verschiedensten Sonnenstande mit dem schon früher erwähnten kleineren Spectralapparate ausgeführt. Es ist nicht unmöglich, dass die Bedeutung des Stufenwerthes eine geringe Abweichung bei diesen Bestimmungen erfuhr, da einmal eine andere Spaltöffnung benutzt wurde, und das Spectrum, wenngleich ausserordentlich scharf und lichtstark, die Linien viel mehr zusammengedrängt aufwies; doch kann der Unterschied bei der Art der Schätzung nicht erheblich sein. Es wurden nur Wasserdampflinien in der D-Gegend verfolgt; der Zeitersparniss wegen während der Beobachtungen wurden nur zwei solcher Linien, d und e, zur Schätzung herangezogen, und zwar verhältnissmässig schwache, da sonst bei zunehmender Zenithdistanz der Sonne die Grenze der Scala bald überschritten worden wäre. Bei grösserem Wasserdampfgehalte der Luft wurde der Grenzpunkt früher erreicht, woraus sich die ungleiche Ausdehnung der Beobachtungsreihen erklärt. Auch darf nicht unerwähnt bleiben, dass in einzelnen Fällen, in denen d sehr frühzeitig eine so grosse Intensität erreichte, um die Reihe nicht schon abzubrechen, nur e messend weiter verfolgt und der Werth für d später durch Interpolation ergänzt wurde. Die Beobachtungen fanden an heiteren Tagen mit fast wolkenlosem Himmel statt, an denen man ziemlich unveränderliche Verhältnisse auf grössere Entfernungen voraussetzen konnte. Ich gebe nunmehr die sämmtlichen Reihen wieder, in welchen folgende Anordnung getroffen war: Die erste Columne enthält die Zeit der Beobachtung nach Ortszeit, sodann folgt der Mittelwerth der Linienintensität

Digitized by Google

von d und e, welchem sich in zwei weiteren Columnen die scheinbare Zenithdistanz der Sonne und die entsprechenden Weglängen in der hier gebräuchlichen Einheit anreihen; die letzten Spalten finden später Erwähnung. In übersichtlicher Weise kann man durch Anwendung des graphischen Verfahrens ein Bild von dem Zusammenhange zwischen Linienintensität und Weglänge gewinnen, indem man in ein rechtwinkliges Liniensystem die vom Lichtstrahle durchlaufenen Wegstrecken in der Luft als Abscissen und die entsprechenden Stufenwerthe der Linien als Ordinaten einträgt; die Verbindungslinie der Endpunkte der letzteren nähert sich einer Geraden. Man ist somit berechtigt, den Verlauf nach der Methode der kleinsten Quadrate durch eine Gleichung von der Form:

$$y = a x + b$$

darzustellen, wo y die beobachtete Linienintensität, x die Weglänge, in der bisher benutzten Einheit ausgedrückt, a die Stufenänderung bei der Vergrösserung des Weges um die Einheitsschicht und b eine Constante bezeichnet, deren Grösse durch den Anfangswerth der Scala bedingt ist. Für die einzelnen Beobachtungsreihen ergaben sich die folgenden Gleichungen:

August	19	p. m.	$y = 2{,}00\,x + 20{,}41$
„	22	p. m.	$y = 6{,}20\,x + 19{,}10$
Septbr.	4	a. m.	$y = 3{,}59\,x + 19{,}47$
„	10	p. m.	$y = 4{,}79\,x + 19{,}46$
„	22	p. m.	$y = 4{,}47\,x + 17{,}40$
„	23	p. m.	$y = 2{,}86\,x + 16{,}13$
„	28	p. m.	$y = 4{,}54\,x + 19{,}54$
„	29	a. m.	$y = 3{,}92\,x + 19{,}37$
„	29	p. m.	$y = 4{,}04\,x + 20{,}93$
Octbr.	1	p. m.	$y = 4{,}42\,x + 17{,}48$

Die mittels dieser Formeln berechneten Werthe für y sind in der vorletzten Columne der Tabelle C mit der Ueberschrift „Berechn. Int.“ eingetragen, während sich in der letzten Columne die Unterschiede von Beobachtung und Rechnung vorfinden.

Digitized by Google

Tabelle C.

Datum Mittlere Zeit Potsdam	Beob. Int. $\frac{d+e}{2}$	Scheinb. Zenith-distanz	Weg-länge	Berechn. Intensität	Beob.-Ber.
August 19					
3^h 54^m p. m.	22,2	60,5°	2,02	22,4	−0,2
5 4	24,2	70,9	3,03	24,5	−0,3
5 36	27,0	75,7	3,98	26,4	+0,6
5 57	29,0	79,0	5,10	28,6	+0,4
6 11	30,5	81,0	6,13	30,7	−0,2
6 20	32,5	82,4	7,15	32,7	−0,2
August 22					
3^h 54^m p. m.	25,8	61,4	2,08	25,8	0,0
4 50	30,5	69,6	2,85	30,6	−0,1
5 7	33,0	72,2	3,23	32,9	+0,1
September 4					
6^h $35,5^m$ a. m.	34,0	78,7	4,97	33,7	+0,3
6 55,5	29,5	75,6	3,95	30,1	−0,6
8 5,0	25,5	65,5	2,39	24,5	+1,0
8 39,5	22,5	60,6	2,03	23,2	−0,7
September 10					
2^h 9^m p. m.	23,2	54,7	1,73	23,0	+0,2
2 57	24,0	60,1	2,00	24,2	−0,2
3 27	25,8	64,0	2,27	25,5	+0,3
3 57	27,0	68,2	2,67	27,5	−0,5
4 37	32,0	74,0	3,58	31,8	+0,2
September 22					
3^h 13^m p. m.	24,0	66,6	2,50	23,5	+0,5
3 38	26,3	70,0	2,90	25,5	+0.8
3 58	27,0	72,7	3,33	27,6	−0,6
4 13	30,5	74,8	3,75	29,9	+0,6
4 23	31,0	76,2	4,12	31,7	−0,7
September 23					
11^h 8^m a. m.	17,5	53,3	1,67	18,0	−0,5
1 20 p. m.	17,5	55,6	1,77	18,3	−0,8
3 8	20,0	66,4	2,48	20,4	−0,4
3 28	22,0	69,0	2,77	21,2	+0,8
3 43	23,0	71,1	3,06	22,0	+1,0
3 58	23,5	73,1	3,40	23,0	+0,5
4 15	24,5	75,4	3,90	24,4	+0,1
4 28	25,8	77,3	4,46	26,0	−0,2
4 38	27,5	78,7	4,98	27,5	0,0
4 47	29,5	80,1	5,62	29,4	+0,1
4 58	31,5	81,7	6.60	32,1	−0,6

Digitized by Google

Datum Mittlere Zeit Potsdam	Beob. Int. $\frac{d+e}{2}$	Scheinb. Zenith-distanz	Weg-länge	Berechn. Intensität	Beob.-Ber.
September 28					
11^h $34,5^m$ a. m.	23,5	54,5°	1,72	22,8	+0,7
1 15,5 p. m.	23,3	57,3	1,86	23,4	−0,1
3 5,5	26,0	68,0	2,65	27,0	−1,0
3 18,0	27,8	69,5	2,84	27,9	−0,1
3 24,5	28,5	70,4	2,96	28,4	+0,1
3 34,5	29,2	71,8	3,17	29,4	−0,2
3 39,5	29,8	72,4	3,27	29,8	0,0
3 44,5	30,5	73,1	3,40	30,4	+0,1
3 49,5	31,7	73,8	3,54	31,1	+0,6
September 29					
7^h $39,5^m$ a. m.	31,2	75,8	4,01	31,1	+0,1
7 44,5	30,7	75,1	3,83	30,5	+0,2
7 49,5	30,0	74,4	3,67	29.8	+0,2
7 54.5	29,7	73,8	3,54	29,3	+0,4
7 59,5	29,0	73,1	3,40	28,5	+0,5
8 4,5	28,0	72,4	3.27	28,3	−0,3
8 9,5	27,2	71,7	3,15	27,8	−0,6
8 19,5	26,5	70,4	2,96	27,0	−0,5
8 29,5	26,0	69,1	2,78	26,3	−0,3
8 44,5	25,2	67,2	2,56	25,5	−0,3
11 9,5	23,0	55,6	1,77	22,4	+0,6
September 29					
2^h $29,5^m$ p. m.	26,1	64,2	2,29	26,2	−0,1
2 44,5	26,5	65,8	2,42	26,7	−0,2
2 59,5	27,2	67,6	2,61	27,4	−0,2
3 9,5	28,2	68,8	2,75	28,0	+0,2
3 19,5	29,0	70.2	2,98	28,7	+0,3
3 29,5	29,8	71,4	3,09	29,4	+0,4
3 39,5	30,2	72,8	3,34	30,4	−0,2
3 49,5	31,2	74,1	3,60	31,4	−0,2
October 1					
2^h $40,0^m$ p. m.	24,0	66,1	2,45	23,9	+0,1
2 53,0	24,5	67,6	2,61	24,6	−0,1
3 0,0	25,0	68,4	2,70	25,0	0,0
3 10,0	25,8	69,7	2,86	25,7	+0,1
3 20,0	26,5	71,0	3,04	26,5	0,0
3 30,0	27,5	72,3	3,25	27,4	+0,1
3 40,0	28,5	73,6	3,50	28,5	0,0
3 50,0	29,2	74,9	3,78	29,8	−0,6
4 0,0	31,8	76,3	4,15	31,4	+0,4

Diese Werthe gestatten einen Einblick in die Genauigkeit der einzelnen Schätzungen; aus der Grösse der Abweichungen ersieht man, dass dieselbe als wohl befriedigend bezeichnet werden kann. Auch ergiebt sich, dass die Darstellung der Beobachtungen durch eine gerade Linie völlig gerechtfertigt ist.

Digitized by Google

Was die veränderliche Grösse von a anbetrifft, so ist ohne weiteres ersichtlich, dass bei Vermehrung des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre auch der Stufenwerth für die Schichteinheit eine Vergrösserung erfahren wird. Fasst man die entsprechenden Werthe, welche sich durch Combination der Morgen- und Mittagbeobachtungen desselben Tages ergeben, genauer in das Auge, so gewahrt man, dass bei abweichendem Witterungscharakter noch erheblich grössere Stufenunterschiede für eine Schicht auftreten. Ich lasse die Zahlen hier folgen.

Datum		*D*-Gruppe Stufenunterschied pro Schichteinheit
August	10	11,1
	12	10,0
	18	5,6
	20	4,2
	22	6,4
	24	9,7
	26	3,9
	30	6,9
Septbr.	1	6,4
	2	3,6
	4	4,5
	6	4,5
	7	4,1
	10	5,5
	11	1,3
	15	6,0
	19	6,4
	21	6,9
	22	4,1
	23	4,3
	24	2,9
	25	8,0
	26	7,1
	27	2,8
	28	3,2
	29	3,0
	30	3,2

Datum		*C*-Gruppe Stufenunterschied pro Schichteinheit
Septbr.	1	5,6
	3	8,3
	4	7,4
	5	4,6
	6	6,8
	9	3,9
	10	5,7
	12	5,9
	19	4,5
	22	4,5
	23	3,4
	24	2,1
	26	5,3
	27	3,2
	28	3,1
	29	4,2
	30	4,6

Zur Erklärung der besonders auffallenden Werthe, wie solche sich am 10., 12., 24. August und 11. September ergeben haben, wird es nothwendig sein, die meteorologischen Verhältnisse genauer zu betrachten. Andererseits darf man nicht vergessen, dass den ersten Beobachtungen im August im grossen und ganzen eine grössere Unsicherheit anhaften wird, da diese Schätzungen noch nicht die spätere Sicherheit erreichten; auch

Digitized by Google

muss betont werden, dass bei der Auswerthung dieser Beobachtungen, welche sich an demselben Tage oft nur um wenige Zehntel der Schichteinheit unterschieden, für die Bestimmung des Stufenunterschiedes für die ganze Schichteneinheit vorhandene Ungenauigkeiten in grösserem Maasse in das Resultat eingingen.

Bezugnehmend auf den in der Tabelle *C* geführten Nachweis von der Proportionalität zwischen Weglänge und Linienintensität gehe ich nunmehr dazu über, die Vergleichbarkeit der einzelnen Beobachtungen direct zu ermöglichen. Wenngleich sich nicht leugnen lässt, dass die vorliegenden Beobachtungsreihen nicht ausreichen, um in grösster Allgemeinheit den Satz auszusprechen, da bei der Auswahl der Beobachtungstermine noch eine grössere Verschiedenheit der meteorologischen Zustände berücksichtigt werden musste, so wird man doch in den vorliegenden Fällen in den Monaten August und September, wo eine ausgesprochen starke Veränderlichkeit des Wetters meist nicht stattfand, von demselben Gebrauch machen können. Eine weitere Untersuchung über diesen wichtigen Gegenstand behalte ich mir für später vor.

In der folgenden Uebersicht sind die sämmtlichen Resultate auf eine Weglänge von 1,50 Schichteinheiten bezogen, weil diese Grösse einen mittleren Werth für die sämmtlichen Mittagbeobachtungen darstellt,

August 1	$0^h 0^m$ m. Z.	34,3 sch. Zenithd.	1,21 Schicht
Septbr. 30	0 0 „ „	55,2 „ „	1,75 „

welche in der Zusammenstellung die meiste Berücksichtigung gefunden haben, da diese bei der noch vorhandenen Unsicherheit in den Reductionsgrössen in vortheilhafter Weise nur das Anbringen von kleinen Correctionsgliedern nothwendig machten, sodass dadurch nur eine kleine Ungenauigkeit in die Resultate hineingetragen wurde. Die Reduction auf diese Weglänge wurde in der Weise durchgeführt, dass an dem Tage, an welchem eine Wiederholung der Schätzungen derselben Liniengruppe bei verschiedenem Sonnenstande stattfand, der durch dieses Verfahren ermittelte Werth verwandt wurde; an den anderen Tagen mit nur einem Beobachtungstermine wurde unter Berücksichtigung aller vorhandenen Bestimmungen, mit Ausschluss der vom 10. und 12. August und 11. September,

Digitized by Google

der Mittelwerth 4,76 als Stufenunterschied für die Schichteinheit in der *D*-Gegend und 4,89 in der *C*-Gruppe zu Grunde gelegt.

Tabelle D.

Datum	Linienint. pro 1,50 Sch.		Wasserdampf	Bemerkungen[1])	
	bei *D*	bei *C*	gr pro cbm	Fernsicht	Niederschläge und electr. Erscheinungen
August 9	17,3		7,9	Hor. dunstig	◯ p. m.
10	24,2		11,1	Fernsicht	
11	25,7		12,0		◯ p. m.
12	25,5		11,8		◯ a. m., p. m.
13	24,5		11,8		◯ a. m., p. m , T p. m.
15	19,8		9,4		◯ a. m.
16	20,6		9,4	vorzügliche F.	◯ p. m.
17	15,1		7,3	vorzügliche F.	
18	17,9		8,0	Hor. dunstig	
19	18,7		8,3		
20	19,1		9,2	Hor. dunstig	
21	26,0		10,3	Hor. dunstig	gewitterdrohend p. m.
22	24,7		11,0	Hor. dunstig	
23	20,0		8,9		
24	26,1		13,0		◯ p. m., Γ↘ p. m.
26	17,9		6,5	vorzügliche F.	
27	26,1		10,5		◯ a. m.
28	19,7		10,6		◯ a. m., p. m.
29	27,1		10,3		
30	21,2		10,6		◯ p. m.
31	18,5		9,5		
Septbr. 1	23,2	10,2	8,8		
2	17,4		9,8		
3	22,1	9,2	9,9		
4	19,5	7,6	10,0		
5	24,9	12,1	11,4		
6	24,4	11,8	12,4		
7	26,4	13,2	11,0		◯ p. m., Γ↘ p. m.
8	23,0	9,5	11.3		
9	23,1	9,4	7,7		
10	22,3	10,0	7,8		
11	22,2	10,6	8,6		◯ p. m., T p. m.
12	22,8	8,6	9,7		◯ p. m.
13	22,0		8,6		◯ a. m.. p. m.
15	19,8		8,2	Fernsicht	
16	19,8		9,3	Fernsicht	◯ a. m., p. m.
17	23,1		9,8	Hor. dunstig	◯ p. m.
19	20,9	8,9	9,8		
20	15,8		7,1	Fernsicht	
21	15,5		6,2	vorzügliche F.	
22	19,4	7,3	6,3		
23	17,6	6,9	6,4		

1) ◯ = Regen, T = Ferngewitter, Γ↘ = Nahgewitter.

Digitized by Google

Datum	Linienint. pro 1,50 Sch. bei D	Linienint. pro 1,50 Sch. bei C	Wasserdampf g pro cbm	Bemerkungen: Fernsicht	Bemerkungen: Niederschläge und electr. Erscheinungen
Septbr. 24	20,2	7,8	8,0		
25	14,9		8,1	Hor. dunstig	
26	18,1	6,6	8,0	Hor. dunstig	
27	18,2	7,0	8,4	Hor. dunstig	
28	24,0	10,4	9,4	Hor. dunstig	
29	23,0	10,4	10,7	Hor. dunstig	
30	24,5	12,2	10,4		gewitterdrohend p. m.

Die einzelnen Columnen geben Datum der Beobachtung, den Stufenwerth für 1,50 Schichteinheiten, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Gramm pro Cubikmeter in ungefähr 2,5 m Erhebung über der Erdoberfläche; die letzte Columne enthält einige Bemerkungen, welche geeignet schienen, die Bedeutung solcher Messungen für die Physik der Atmosphäre noch besser hervortreten zu lassen.

Ehe ich indessen die Aufmerksamkeit auf den Zusammenhang der Ergebnisse dieser spectroskopischen Untersuchung mit gewissen physikalischen Erscheinungen und Vorgängen im Luftmeere hinlenke, möchte ich noch Gelegenheit nehmen, auf einen Unterschied in den Resultaten der Schätzungen der Wasserdampflinien bei D und C hinzuweisen. Ueberblickt man die folgenden Zahlen, welche die auf dieselbe Weglänge reducirten Stufenwerthe der Absorptionslinien des Wasserdampfes bei D und C von den Tagen ausdrücken, an welchen durch directe Beobachtungen auch gleichzeitig der Reductionswerth für die Schichteinheit gewonnen wurde, und zieht die Unterschiede an den einzelnen Tagen in Betracht, so ergiebt sich mit grosser Schärfe, dass mit zunehmender Linienintensität die Differenzen sich in gesetzmässiger Weise vergrössern.

Fig. 1, in welcher die Linienintensitäten bei D als Abscissen und die Differenzen derselben in Bezug auf C als Ordinaten eingetragen sind, veranschaulicht den Verlauf der Abweichungen. Ich beschränke mich hier auf den Hinweis auf diese interessante Thatsache mit dem Bemerken, dass mir das Beobachtungsmaterial noch zu wenig umfangreich erscheint, um mit Bestimmtheit die Ursache der Erscheinung aussprechen zu können. Die Vermuthung, den

Digitized by Google

Grund in der ungleichen Veränderlichkeit der Linien bei *D* und *C* zu suchen, liegt ausserordentlich nahe.

Datum	Intensität der *D*-Gruppe pro 1,50 Schichteinheiten	Intensität der *C*-Gruppe pro 1,50 Schichteinheiten	Unterschied
September 1	23,2	10,2	13,0
3	22.1	9,2	12,9
4	19,5	7,6	11,9
6	24,4	11,8	12,6
10	22,3	10,0	12,3
19	20,9	8,9	12,0
22	19,4	7,3	12,1
23	17,6	6,9	10,7
24	20,2	7,8	12,4
26	18,1	6,8	11,3
27	18,2	7,0	11,2
28	24,0	10,4	13,6
29	23,0	10.4	12,6
30	24,5	12,2	12,3

Nach genauerer Kenntniss über den veränderlichen Charakter dieser tellurischen Linien in Bezug auf die schwankenden

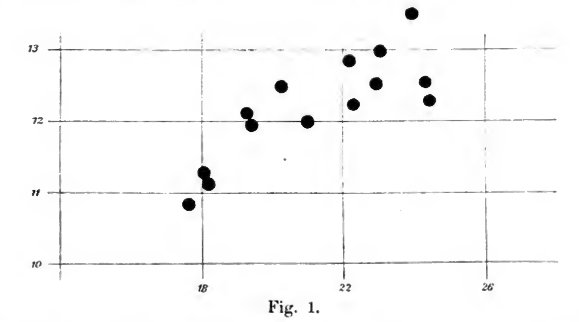


Fig. 1.

Wasserdampfmengen der Atmosphäre wird man sich künftig mit der fortlaufenden Beobachtung einer dieser Liniengruppen begnügen können. Ich möchte deshalb noch einige Bemerkungen beifügen, welche geeignet sind, die Auswahl durch Vorführung einiger Vorzüge bez. Nachtheile der beiden Spectralgegenden bei der Beobachtung in dem bisher bekanntgegebenen Umfange zu erleichtern. Der Vortheil in der *C*-Gegend besteht im wesentlichen in der geringen Ausdehnung des untersuchten Spectrums, während andererseits die meist in grösseren

Digitized by Google

Stufenwerthen fortschreitende Scala der Vergleichslinien die Sicherheit der Messungen etwas beeinträchtigt. In der *D*-Gruppe erschwert zwar die Vertheilung der Absorptions- wie Vergleichslinien über eine grössere Strecke die Schätzung, jedoch erleichtert die grössere Anzahl der letzteren Linien die Messung nicht unerheblich. Besonders ungünstige Beobachtungsbedingungen ergaben sich bei der Schätzung der Linien bei *C* dadurch, dass bei Verwendung des Spectrums dritter Ordnung der rothe Theil bereits mit dem violetten Ende des Spectrums der nächsten Ordnung zusammenfällt; um das Spectrum dritter Ordnung unverfälscht zu erhalten, pflegt man ein rothes Glas vor der Spaltöffnung anzubringen; die dadurch verursachte Lichtschwächung wird durch Einschalten einer Concentrationslinse in den Gang der Lichtstrahlen beseitigt. Leider ist es aber nicht immer möglich gewesen, dadurch genügende Helligkeitsverhältnisse zu erzielen, sodass wiederholt die Untersuchung an dieser Stelle unterbleiben musste.

Es dürfte verfrüht erscheinen, schon jetzt auf Grund des kaum zwei Monate umfassenden Materials in eine Discussion über die wissenschaftliche Bedeutung der Ergebnisse für das Verständniss der meteorologischen Vorgänge in unzugänglichen atmosphärischen Schichten einzutreten. Zu diesem Zwecke wäre es auch vor allem nothwendig, Kentniss darüber zu besitzen, welche Wasserdampfmengen [1]) der wechselnden Linienintensität entsprechen. Dadurch ist auch der Weg angedeutet, welcher einzuschlagen ist, um die Brauchbarkeit der Resultate zu erhöhen. Einmal würden Feuchtigkeitsbestimmungen der Luft vom Ballon aus in gewissen Erhebungen über der Erdoberfläche gute Anhaltspunkte gewähren; doch bleibt es unerlässlich, durch simultane Beobachtungen mit gleichen physikalischen Hülfsmitteln an nahe gelegenen Thal-

1) Eine flüchtige Ueberlegung, welche von der Annahme ausgeht, dass bei übereinstimmendem Verlaufe in den Aenderungen der Wasserdampflinien und des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft an der Erdoberfläche die Vertheilung des Wasserdampfes in der Atmosphäre annähernd dem Hann'schen Gesetze entspricht, ergab, dass bei richtiger Linienschätzung der absolute Betrag mit einer Ungenauigkeit von 4—5 Proc. ermittelt werden kann.

Digitized by Google

und Gipfelstationen die Empfindlichkeit des Spectroskopes für diese Zwecke genauer zu studiren, und um aus der Intensität der Absorptionslinien des Wasserdampfes die Menge desselben auf dem Luftwege des Lichtstrahls nach Maass und Zahl zu ermitteln.

Bemerkenswerth erscheint mir schon jetzt der Hinweis auf einige Thatsachen, welche sich bei genauer Betrachtung der Tabelle (D) ergaben. Bezugnehmend auf die Zahlen in Columne 2 und 3, deren veränderlicher Charakter von Tag zu Tag in Fig. 2 und 3 noch übersichtlicher hervortritt, möchte ich die häufige Uebereinstimmung im monatlichen Verlaufe hervorheben. Es resultirt hieraus in gewissem Umfange die Berechtigung zur Annahme, dass in solchen Fällen die Vertheilung des Wasserdampfes in der betreffenden Luftsäule — und dann natürlich auch in grösserer Ausdehnung — der Hann'schen [1]) Formel entsprechend stattgefunden hat.

Mit Hinblick auf die Beobachtungen über Fernsicht ergiebt sich, dass die Durchsichtigkeit der Luft durch den Wasserdampf stark beeinflusst wird; dieselbe war am grössten an den Tagen, an welchen die Linien nur geringe Intensität aufweisen. Somit bestätigen diese Resultate die bereits früher von Aitken [2]) gemachten Wahrnehmungen über diesen Gegenstand.

Besonders werthvoll schien mir die Prüfung der Frage über die Bedeutung des Spectroskopes für die Vorausbestimmung bestimmter Witterungserscheinungen. Die hier untersuchten Wasserdampflinien bilden Bestandtheile jener Absorptionsbänder, welche in der praktischen Meteorologie vielfach Gegenstand der Beobachtung gewesen sind, und auf deren mehr oder weniger intensives Aussehen man sich bei der Ankündigung von Niederschlägen stützt. Um die Beziehungen leichter überblicken zu können, sind in den „Bemerkungen" der Tabelle (*D*) die Angaben über Regen aufgeführt. Aus dem vorliegenden Beobachtungsmateriale zeigt sich, dass in der warmen Jahreszeit die Verwendung des Spectroskops für

1) Hann, Zeitschr. d. österr. Gesellsch. f. Meteorologie **19.** p. 228 bis 235.

2) Aitken, Roy. Society of Edinburgh, Febr. 19. 1894. Vgl. Nature **45.** p. 544 und Meteorologische Zeitschr. p. 348—350. 1894.

Digitized by Google

die Vorausbestimmung der Niederschläge von keiner Bedeutung ist. Vergleicht man die Anzahl der Tage mit Niederschlägen und ohne das Auftreten von solchen, an denen eine ausgesprochen starke Linienintensität vorhanden war, die durch den mittleren Stufenwerth 24,0 als Minimalwerth zum Ausdruck kommt, so ergiebt sich kein hervortretender Unterschied. Da nun aber auch Tage mit ganz schwachen Absorptionslinien nicht mit Sicherheit als regenfrei vorausbestimmt werden können, wie namentlich die Beobachtung am 9. August erkennen lässt,

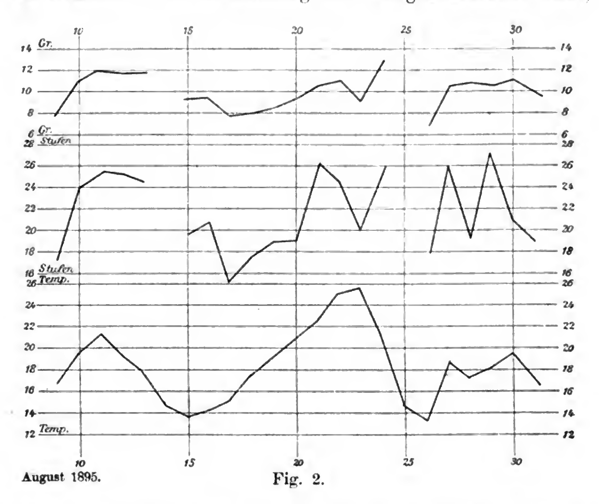


Fig. 2.

so ist die obige Behauptung völlig gerechtfertigt. Es ist allerdings nicht unmöglich, dass die Verhältnisse sich etwas günstiger gestaltet hätten, wenn man in ersterem Falle die Witterungszustände in grösserem Umkreise in Betracht gezogen hätte, da die Bedingungen für die Entstehung von Niederschlägen oft durch locale Einflüsse modificirt werden. Vergegenwärtigt man sich die Anschauung, welche in der modernen Meteorologie Platz gegriffen hat, nach der die Ausscheidung des Wasserdampfes in der Atmosphäre zum grössten Theile infolge von Bewegungsvorgängen vor sich geht und

Digitized by Google

somit keineswegs die absolute Grösse desselben für das Auftreten von Niederschlägen entscheidend ist, so wird das obige Resultat nicht überraschen.

Was nun die Ursache der Aenderungen im Wasserdampfgehalte der Luft anbetrifft, dessen veränderliche Grösse nach Tabelle (*D*) sich mehrmals durch Schwankungen um 7 Stufenunterschiede innerhalb 24 Stunden kundgab, so ist diese wohl weniger in den Monaten August und September auf den Wechsel in den Luftströmungen zurückzuführen. Das Studium

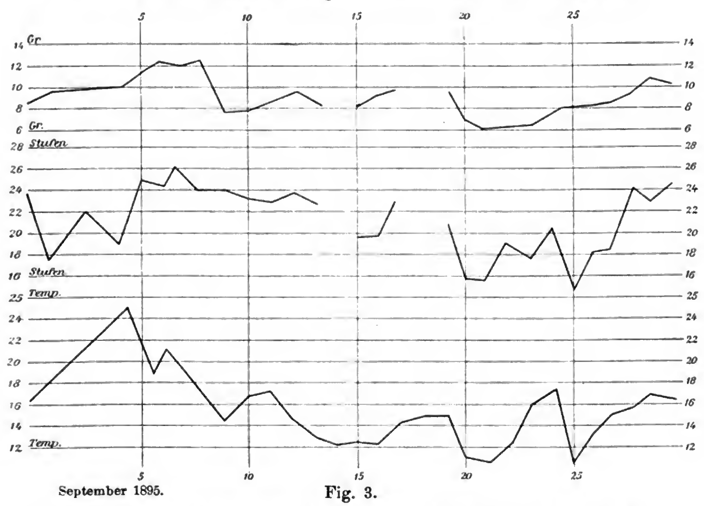


Fig. 3.

der Windverhältnisse gewährte jedenfalls keinen Anhalt für die Entscheidung der Frage. Berücksichtigt man aber die mittleren Temperaturverhältnisse an den einzelnen Tagen und verfolgt den Verlauf derselben im Zusammenhange mit den Aenderungen des Wasserdampfgehaltes in der Atmosphäre (Fig. 2 und 3), so tritt die Abhängigkeit des einen meteorologischen Elementes von dem anderen deutlich hervor. Dies drängt zur Ansicht, dass die mittlere Temperatur derjenigen Luftschichten, welche den Hauptsitz des Wasserdampfes bilden, in gesetzmässiger Weise durch die Temperaturänderungen an

der Erdoberfläche beeinflusst wird. Danach besitzt man die Mittel, unter Hinzuziehung der Verdunstungsgrösse am Beobachtungsorte, Schlüsse über die Quantität des als Wolken oder in Form von Niederschlägen ausgeschiedenen Wasserdampfes von Tag zu Tag zu ziehen. Die Bedeutung des Spectroskops für diese Zwecke wird noch wesentlich erhöht, wenn genaue Messungen über die Höhe der Wolken (Cumulus und Cumulo-nimbus kommen wohl blos in Frage) vorliegen.

Der Charakter der vorliegenden Arbeit als einer „vorläufigen Mittheilung" über die Verwendbarkeit der Stufenschätzungsmethode bei spectroskopischen Untersuchungen war der Anlass, dass die physikalischen und meteorologischen Beziehungen zu den Ergebnissen der spectroskopischen Messungen nur flüchtig gestreift wurden. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche sich schon nach diesen Richtungen hin an der Hand der spectroskopischen Resultate verfolgen liessen, legt für die Brauchbarkeit des Verfahrens das beredteste Zeugniss ab.

Potsdam, Meteorolog-magnet. Observat. Februar 1896.

Digitized by Google

11. *Ueber eine neue Form der Quecksilberluftpumpe und die Erhaltung eines guten Vacuums bei Röntgen'schen Versuchen;* *von R. W. Wood.*

Bekanntlich verschlechtert sich das hohe Vacuum in einer abgeschlossenen Hittorf'schen oder Crookes'schen Röhre, wie sie zur Erzeugung Röntgen'scher Strahlen dient, leicht durch die Zeit und den Gebrauch, indem sich Gas theils von den Glaswänden ablöst, theils aus den Electroden austritt.

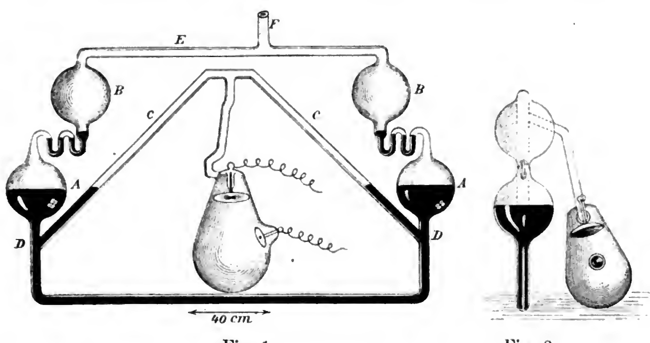


Fig. 1. Fig. 2.

Man verbessert diese Fehler, indem man das Rohr, während es mit der Pumpe verbunden ist und von Entladungen durchsetzt wird, auf eine hohe Temperatur bringt.

Es mag dahingestellt bleiben, ob es gelingt, auf diese Weise brauchbare Röhren von unbegrenzter Haltbarkeit herzustellen. Jedenfalls dürfte es in vielen Fällen vortheilhaft sein, ein Rohr zu haben, aus welchem etwa eingetretenes Gas sofort mit Leichtigkeit wieder entfernt werden kann. Dies

Digitized by Google

erreiche ich, indem ich die Röhre mit einer sehr kleinen und handlichen Quecksilberluftpumpe verbinde, deren Form, wie ich glaube, neu ist (Fig. 1, Seitenansicht Fig. 2).

Diese Pumpe[1]) besteht aus zwei kleinen Kugeln *A A*, die durch ein **U**-Rohr miteinander verbunden sind; das Auspumpen wird erreicht durch abwechselndes Heben und Senken der beiden Kugeln.

Das Verfahren ist so einfach, dass eine Beschreibung nach beiliegender Zeichnung fast unnöthig ist. Da der Apparat ganz aus Glas besteht, Hähne sowohl wie Gummiverbindungen fehlen, so bleibt das Quecksilber stets rein, auch lässt sich mit der Pumpe rasch arbeiten, da sie doppelt wirkend ist, indem die eine Kugel sich entleert, während die andere sich füllt.

Die Röntgen'sche Röhre ist mit diesen beiden Kugeln durch Glasröhren *c c* verbunden. Die beiden oberen Kugeln *B B* sind durch das Rohr *E* verbunden, welches einen Ansatz *F* trägt, durch den Quecksilber eingeführt wird, bis die unteren Kugeln halb voll sind. Der Ansatz *F* wird dann in ein dickes Capillarrohr ausgezogen und durch einen Gummischlauch mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden.

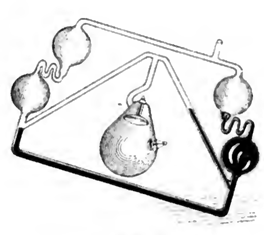


Fig. 3.

Hierauf wird der ganze Apparat in die aus Fig. 3 ersichtliche Lage gebracht und möglichst gut ausgepumpt, wonach man das Capillarrohr abschmilzt. Nunmehr ist der Apparat zum Gebrauch fertig. Wenn jetzt durch Entladung in der Röntgen'schen Röhre das Vacuum sich verschlechtert und das grüne Fluorescenzlicht verschwindet, so wird mittels der Pumpe das frei gewordene Gas in die Behälter *B B* ausge-

1) Mit meiner Erlaubniss hat Hr. Glasbläser R. Burger (Chausseestrasse 2e, Berlin) diese Pumpe gesetzlich schützen lassen und ist bereit, dieselbe, mit oder ohne Röntgen'sches Rohr, auf Bestellung anzufertigen.

Digitized by Google

trieben und das gute Vacuum wieder hergestellt. Man muss natürlich Sorge tragen, dass das Quecksilber bei jeder Hebung unterhalb der Verbindungsstelle *D* der Röhren in den Kugeln sinkt.

Figuren 4 und 5 stellen eine verbesserte Form der Pumpe auf beweglichem Holzstativ dar. An Stelle des Ansatzrohres *F* ist ein Hahn mit kugeligem Gefäss angeschmolzen. Um bei einer ungeschickten Bewegung ein Eintreten des Quecksilbers in die Röntgen'sche Rohre zu vermeiden, ist eine Versicherung oberhalb der beiden Rohren *c c* angebracht. Die Pumpe in dieser Form wird von dem Fabrikanten vollständig ausgepumpt geliefert, und die Menge des Quecksilbers, welche nöthig ist, die Pumpe zu füllen, wird genau nach Gewicht angegeben.

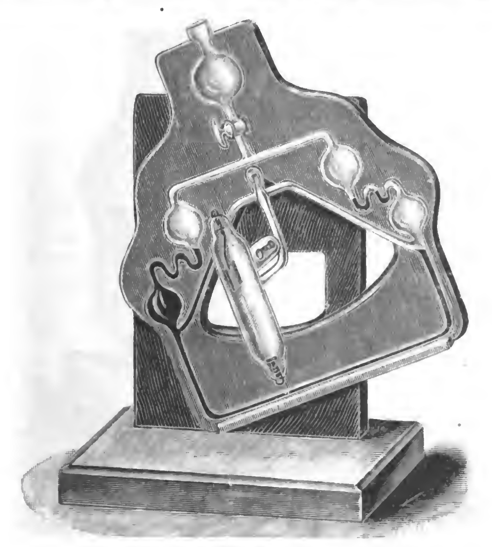


Fig. 4.

Die Füllung der Pumpe geschieht folgendermassen. Das Quecksilber wird in die obere Kugel eingefüllt, und dann

Digitized by Google

wird der Hahn langsam und nur ein wenig geöffnet um das Quecksilber nicht zu schnell einfliessen zu lassen. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass ungefähr 1 ccm Quecksilber in der Kugel stehen bleibt, damit sich die Pumpe nicht wieder mit Luft füllt.

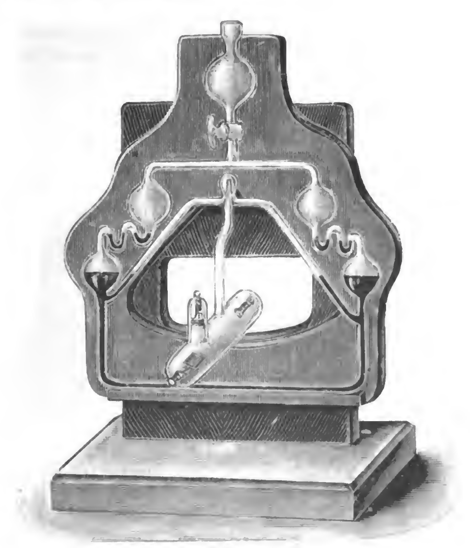


Fig. 5.

Ich bin damit beschäftigt, nach obigem Princip eine grössere Pumpe für Laboratoriumszwecke zu construiren.

Berlin, Physikalisches Institut.

Berichtigung.

Bd. 57. C. Stumpf. p. 672, Z. 15 v. o. muss es statt: „vielleicht" heissen: „vielmehr".

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1896. ANNALEN № 6.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 58.

1. *Experimentelle Untersuchungen über die Electrolyse des Wassers; von A. P. Sokolow.*

(Erste Mittheilung.)

1. Aufgabe der Untersuchung.

In seiner dritten Abhandlung über die Thermodynamik chemischer Vorgänge[1] wendet Helmholtz den Satz von der freien Energie auf die Erscheinungen der Electrolyse und der Polarisation an und kommt zu folgendem wichtigen Schlusse: Die zur Zersetzung des Wassers erforderliche electromotorische Kraft ist unmittelbar abhängig von den Dichtigkeiten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, die an den Electroden vorhanden sind; je geringer diese Dichtigkeiten, eine desto schwächere electromotorische Kraft ist im Stande, die Zersetzung des Wassers hervorzubringen, und in einer vollkommen gasfreien Flüssigkeit kann keine untere Grenze als Null für diese Kraft existiren.

Bezeichnet man mit p_h den Druck des Wasserstoffs H über der Flüssigkeit der Kathode, mit p_0 den des Sauerstoffs O über der Flüssigkeit der Anode, so ist nach Helmholtz die electromotorische Kraft der Polarisation, in Volt ausgedrückt, gleich

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} A = A_a + 10^{-7}\,\eta\,\vartheta \Big\{ & R_h \frac{2\,\alpha\,h}{2\,\alpha\,h + \alpha\,o} \log_e \frac{p\,h}{p\,a} \\ & + R_0 \frac{\alpha\,o}{2\,\alpha\,h + \alpha\,o} \log_e \frac{p\,o}{p\,h} \Big\}. \end{aligned}\right.$$

Hier bedeutet A_a den Werth von A bei $p_h = p_0 = p\,a$, dem Atmosphärendrucke, ϑ die absolute Temperatur des Voltameters, α_h und α_0 die Atomgewichte von H und von O, R_h

1) Helmholtz, Wissenschaftl. Abh. 3. p. 92.

Digitized by Google

und R_0 deren Gasconstanten, η das electrochemische Aequivalent des Wasserstoffs.

Diese Formel ist auch auf den Fall gemischter Gase anwendbar und hier vereinfacht sie sich zu

$$E = E_0 + \frac{10^{-7}\,\eta\,\vartheta\,R_h}{6}\log_e p, \tag{2}$$

wenn p den Druck des Knallgases über der Flüssigkeit und E_0 eine neue Constante bedeutet.

Helmholtz suchte auf experimentellem Wege die Richtigkeit der letzten Formel zu prüfen. Es handelte sich darum, für einen gegebenen Druck des Knallgases über der Flüssigkeit die minimale electromotorische Kraft festzustellen, welche eben im Stande ist, neues Gas zu entwickeln. Zu diesem Zwecke bediente er sich zuerst der Beobachtung erster von den Electroden aufsteigender Gasbläschen, doch kam er bald zu dem Schlusse, dass diese Methode kein sicheres Kriterium der begonnenen Wasserzersetzung bieten konnte. Infolge der Adhäsion der Gase an den Electroden, ihrer Auflösung in der Flüssigkeit und der Capillarkräfte derselben, wird hier eine dem Siedeverzuge analoge Erscheinung beobachtet und die Abscheidung der Gasblasen sehr erschwert. Deshalb wandte sich Helmholtz in seiner letzten Arbeit[1]) einer sichereren Methode zu, die auf der Beobachtung der Druckzunahme des Knallgases im Voltameter beruht.

Es wurden von ihm zwei Versuche angestellt, wo der Druck des Knallgases 10 mm Wasser, bez. 742 mm Quecksilber betrug. Als Grenze der Wasserzersetzung ergab sich im ersten Falle $A_1 = 1{,}64$ Volt, im zweiten aber $A_2 = 1{,}775$ Volt; die Differenz beider Werthe $= 0{,}135$ Volt entspricht sehr nahe der Theorie, welche nach Formel (2) 0,1305 liefert.

Aus seiner Theorie hat Helmholtz noch den wichtigen Schluss gezogen, dass das Wasser immer ein Quantum Knallgas in dissociirtem Zustande enthalten muss. Bezeichnet man den osmotischen Druck dieses Gases mit p und mit q seine Menge in einem Cubikcentimeter Wasser, so ist nach der Helmholtz'schen Berechnung

---

1) Helmholtz, „Weitere Untersuchungen, die Electrolyse des Wassers betreffend". Wiss. Abh. 3. p. 267.

Digitized by Google

$$p = p_a\,0{,}2923\,.\,10^{-38} \text{ und } q = 1{,}6\,.\,10^{-42}\ \mathrm{g/cm^3}.$$ [1]

Diese Zahlen wurden erhalten auf Grund seiner ersten Versuche mit Gasblasenabscheidung, wo er für A_a den Werth 1,6447 Volt fand; machen wir aber von seinen letzten, genaueren Beobachtungen Gebrauch, nach denen A_a sich zu 1,783 Volt berechnet, so ist

$$p = p_a\,.\,10^{-42} \text{ und } q = 5{,}4\,.\,10^{-46}\,.\,\mathrm{g/cm^3}.$$

Seit Helmholtz' klassischen Untersuchungen sind mehrere theoretische Arbeiten erschienen, welche die Frage über die galvanische Polarisation hauptsächlich vom Standpunkte der neueren Dissociationstheorie der Lösungen zu begründen suchen, so namentlich die Untersuchungen von Ostwald[2]), Arrhenius[3]), Jahn und Schönrock[4]) u. A. Diese Theorien führen für den Fall der Wasserzersetzung zu derselben Grundformel (1), welche von Helmholtz unabhängig von allen Specialhypothesen abgeleitet war.

Was aber die experimentelle Seite der Frage anbetrifft, so ist seitdem, meines Wissens, keine bedeutendere Arbeit erschienen, welche die Frage in der von Helmholtz eingeschlagenen Richtung noch weiter zu verfolgen suchte.[5]) Indessen erscheint ein weiteres Studium der Erscheinungen an der Grenze der Electrolyse und eine genauere Bestimmung der wichtigen Constante A_a der Formel (1) sehr wünschenswerth. Es ist vorerst beachtenswerth, dass bei der Helmholtz'schen Bestimmung dieser Constante die Methode der Blasenabscheidung einen bedeutend kleineren Werth ergeben hat (1,645 Volt), als die empfindlichere Druckmessungsmethode

1) Bei Helmholtz ist irrthümlich $q = 0{,}2655\,.\,10^{-36}$ angegeben (Wiss. Abh. **3.** p. 109).

2) Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. **2.** p. 895. 1893.

3) Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** p. 805. 1893.

4) Jahn u. Schönrock, Ztschr. f. phys. Chem. **16.** p. 14. 1895.

5) Die späteren ausgedehnten Untersuchungen von Le Blanc (Ztschr. f. phys. Chem. **8.** p. 299. 1891), welche mit dieser Frage in nahem Zusammenhange stehen, sind nach einer Methode ausgeführt worden, welche eben für die Wasserzersetzung leider keinen Anspruch auf Genauigkeit haben kann (vgl. Kritik dieser Methode bei Wiedeburg, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** p. 174. 1894). Doch scheinen sie auch die weiter angeführte Behauptung zu unterstützen.

Digitized by Google

(1,783 Volt). Die Differenz beträgt beinahe 0,14 Volt und entspricht einer mehr als tausendfachen Druckzunahme. Andererseits stehen die Ergebnisse der Helmholtz'schen Beobachtungen überhaupt in scharfem Widerspruche mit denen anderer Physiker und namentlich mit den Versuchen von Bartoli[1]) und Arons[2]), welch' letztere schon bedeutend unter 1 Volt (bis 0,33 Volt) die Entwickelung von Gasblasen constatirten. Allerdings ist die Möglichkeit einer anderen Deutung für einige solcher Versuche nicht ausgeschlossen; so fand bei Bartoli nur Wasserstoffausscheidung an der spitzenförmigen Kathode statt, und das konnte (worauf schon Helmholtz hingewiesen) durch die Anwesenheit des occludirten Wasserstoffs im Platin der Anode und dessen electrolytische Convection an die Kathode erklärt werden.

In ähnlicher Weise lassen sich auch diejenigen Versuche von Arons deuten, wo er nur Sauerstoffblasen an dem als eine der Electroden dienenden Platinspiegel beobachtete, d. h. alle seine Versuche unter 1 Volt. Man braucht nur vorauszusetzen, dass die als zweite Electrode gebrauchte platinirte Platte occludirten Sauerstoff enthielt, welcher durch den Strom auf den Platinspiegel convectirt wurde. Diese Voraussetzung wird besonders durch die neueren Versuche von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields[3]) unterstützt, welche zeigen, dass das Platinmoor den Sauerstoff aus der Atmosphäre in sehr grosser Menge (bis zu 100 Vol.) zu absorbiren vermag und erst bei Erwärmung über 200^0 wieder abgiebt.

Nun hat aber Arons bei diesen Versuchen noch die wichtige Beobachtung gemacht, dass ein Meidinger-Element (1 Volt) schon im Stande ist, auf dem Spiegel sowohl Sauerstoff- als auch Wasserstoffblasen zu entwickeln. Hier hat man also mit der wirklichen Wasserzersetzung durch 1 Volt zu thun, und diese Thatsache ist keinesfalls mit den Helmholtz'schen Beobachtungen zu vereinen.

Es kann endlich gegen die Genauigkeit der letzteren noch ein Einwand von Seiten der Molecularphysik erhoben werden.

---

1) Bartoli, Beibl. **1.** p. 423. 1877 und **2.** p. 566. 1878.

2) Arons, Wied. Ann. **41.** p. 473. 1890.

3) L. Mond, W. Ramsay and J. Shields, Trans. of Roy. Soc. **186** (A). p. 657. 1895.

Digitized by Google

Es lässt sich nämlich, wie zuerst Guillaume[1]) gethan, aus dem Werthe der Dissociation q des Wassers und der wahrscheinlichen Grösse der Molecüle, der gegenseitige mittlere Abstand der dissociirten Gasatome im Wasser berechnen; mit den Helmholtz'schen Werthen von q erhält man aber für diesen Abstand unmöglich grosse Zahlen: 1700 m, bez. 540 km (je nachdem man den ersten oder den zweiten Werth von q benutzt).

Alle diese Ueberlegungen weisen darauf hin, dass die Helmholtz'schen Untersuchungen die Frage noch nicht erschöpfen, was er übrigens auch selbst betont.[2]) Deshalb habe ich seit einigen Jahren neue Untersuchungen unternommen; obwohl sie zur Zeit noch nicht ganz abgeschlossen sind, will ich einige Resultate schon jetzt mittheilen. Meine Versuche beziehen sich hauptsächlich auf folgende Punkte:

1. Auffinden eines directen Beweises, dass die Zersetzung des Wassers durch beliebig kleine electromotorische Kräfte bewirkt wird;

2. Versuch, den Druck des durch ein Calomel-Element entwickelten Knallgases zu bestimmen;

3. Verfeinerung der Beobachtung aufsteigender Gasblasen und genauere Ermittelung der Helmholtz'schen Constante A_a;

4. Studium der Verzögerungsphänomene bei der Electrolyse, welche, wie ich fand, eine sehr bedeutende Rolle spielen.

Im vorliegenden Theile werde ich jedoch nur die drei ersten Fragen berühren; die vierte soll den Gegenstand einer besonderen Abhandlung bilden.

2. Directer Beweis der Wasserzersetzung durch beliebig kleine electromotorische Kräfte.

Die meisten Physiker zweifeln heutzutage nicht mehr daran, dass die Wasserzersetzung bei jeder, wenn auch noch so geringen electromotorischen Kraft stattfindet, wie dies auch die Helmholtz'sche Theorie verlangt; es ist aber nicht zu leugnen, dass wir einen directen experimentellen Beweis für diese Behauptung bis jetzt nicht besitzen: die oben citirten

---

1) Guillaume, Journ. de Phys. (2) **9.** p. 92. 1890. Der von Guillaume berechnete Werth dieses Abstandes = 100 m wurde mit der unrichtigen Zahl $q = 0{,}26 \,.\, 10^{-36}$ erhalten.

2) Helmholtz, Wiss. Abh. **3.** p. 268.

Digitized by Google

Versuche von Bartoli und Arons, auf die man sich dabei gewöhnlich beruft, können, wie gesagt, nicht als stichhaltig gelten, wenigstens für electromotorische Kräfte kleiner als 1 Volt. Uebrigens ist man bei diesen Versuchen nicht unter 0,33 Volt herabgegangen, sodass die Möglichkeit der Wasserzersetzung innerhalb dieser Grenze immerhin noch eines experimentellen Beweises bedarf.

Als Beweis werden ferner die Polarisationserscheinungen eines geladenen Voltameters hinzugezogen, die man bei jeder electromotorischen Kraft beobachtet; meiner Meinung nach können aber dieselben schwerlich als solche angesehen werden, da sie schon vom Standpunkte der alten Helmholtz'schen Theorie der Polarisation, wo solche Zersetzung unterhalb 1 Volt nicht vorausgesetzt war, eine befriedigende Erklärung fanden.

Meine erste Aufgabe bestand deshalb darin, ein empfindliches Kennzeichen zu finden, nach welchem man unmittelbar auf die stattfindende Wasserzersetzung schliessen könnte. Ich kam bald auf den Gedanken, die Polarisationserscheinungen selbst in folgender Weise zu benutzen. Man stelle sich ein Voltameter mit zwei Platinplatten als Electroden vor, und in der Nähe jeder Platte eine isolirte Platinspitze. Leitet man einen Strom durch die Platten, so werden dieselben polarisirt und, der Helmholtz'schen Theorie gemäss, mit Gasschichten von bestimmter Dichtigkeit bedeckt: die Anode mit Sauerstoff, die Kathode mit Wasserstoff. Da aber diese Gase electrisch neutral und also ganz frei sind, diffundiren sie in der Flüssigkeit und müssen so nach einiger Zeit zu den benachbarten Spitzen gelangen und dieselben auch, im gleichen Sinne wie die Platten, polarisiren. Die Polarisation lässt sich leicht mit Hülfe eines empfindlichen Electrometers nachweisen, indem man die Spitzen nacheinander mit dem Electrometer in Verbindung setzt und irgend einen ausserhalb der Strombahn liegenden Punkt des Voltameters zur Erde ableitet. Mit einem solchen Apparat lässt sich sogar die Prüfung der Helmholtz'schen Theorie noch weiter verfolgen: da die Polarisation des Platins durch Gase ausschliesslich von der Dichtigkeit derselben auf der Oberfläche des Metalls abhängt, so müssen die Spitzen nach einiger Zeit ebenso stark polarisirt erscheinen, wie die benachbarten Platten selbst; zur Prüfung braucht man

Digitized by Google

also nur den Versuch genügend lange andauern zu lassen und den zeitlichen Verlauf der Polarisation der Spitzen und der Platten zu beobachten.

Das von mir zu diesem Zwecke construirte Voltameter hatte die Gestalt einer ringförmigen Röhre *O* (Fig. 1) von ca. 1,5 cm im Durchmesser und 12 cm Höhe; in der Mitte beider Verticalzweige derselben sind vermittelst angenieteter Platindrähte zwei Platinscheiben *A* und *A'*, 1 cm im Durchmesser und ungefähr 0,1 mm Dicke, eingeschmolzen. Sie bildeten die Electroden des Voltameters. Unter den Scheiben, ca. 0,5 mm von ihnen entfernt, befanden sich die Spitzen *a* und *a'*, Enden zweier Platindrähte von 0,1 mm Dicke, welche in das ringförmige Rohr, 8 cm von den Einschmelzstellen der Scheiben, eingeschmolzen waren; sie sind der ganzen Länge nach im Innern des Voltameters (mit Ausnahme der Enden *a* und *a'*) mit Glas bedeckt.

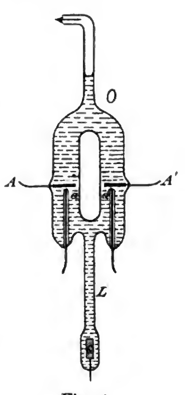


Fig. 1.

Den unteren Theil des Apparates bildete ein 15 cm langes und enges Rohr *L*, in dessen Erweiterung eine zusammengerollte Platinplatte *G* eingeschmolzen war. Die letztere hatte 3 × 4 cm Oberfläche und blieb während der Versuche immer zur Erde abgeleitet. Es durfte angenommen werden, dass der electrische Zustand der Platte, nachdem er sich einmal eingestellt hatte, dank ihren, im Vergleich mit den Scheiben, beträchtlichen Dimensionen und ihrer bedeutenden Entfernung von letzteren, keinen bedeutenden Schwankungen, infolge wiederholter Polarisationen der Scheiben, unterliegen würde.

Das Voltameter wurde mit einer 10proc. Lösung Schwefelsäure gefüllt und an eine Bessel-Hagen'sche Quecksilberluftpumpe angeschmolzen. Es wurde binnen drei Wochen unter wiederholtem Erwärmen fortwährend ausgepumpt; schliesslich war innerhalb mehrerer Tage keine Druckzunahme wahrnehmbar ($< 0,001$ mm).

Digitized by Google

Sodann blieb das Voltameter während vier Monate in sich selbst geschlossen — alle Scheiben und Spitzen waren metallisch mit der Platte *G* verbunden, wodurch ich eine vollständige Ausgleichung des electrischen Zustandes im Apparate zu erzielen hoffte.

Zur Messung der Potentiale bediente ich mich bei Versuchen mit sehr geringen electromotorischen Kräften ($< 0{,}01$ Volt) eines empfindlichen Lippmann'schen Electrometers, für grössere electromotorische Kräfte dagegen wurde ausschliesslich das Mascart'sche Quadrantelectrometer in etwas veränderter Form angewendet.

Um letzteres empfindlich und genau zu machen, habe ich erstens den concaven Spiegel durch einen Planspiegel ersetzt, um alle Beobachtungen mit Fernrohr und Scala (diese ca. 3,5 m vom Spiegel entfernt) auszuführen, zweitens nahm die Stelle des dicken und langen Platinstiftes der Electrometernadel ein kurzer Aluminiumstift ein, welcher unten in einen ganz feinen (0,025 mm) Platindraht mit angehängtem Platincylinder übergeht; der Cylinder und ein Theil des Drahtes tauchten ins Gefäss mit Schwefelsäure. Diese musste von Zeit zu Zeit erneuert werden, da sich auf der Oberfläche Staub niedersetzte, welcher die freie Schwingung der Nadel beeinträchtigte.

Es wurden immer nur die ersten Ausschläge der Electrometernadel beobachtet; zum Zwecke, das Instrument in diesem Sinne empfindlicher zu machen, wurde nicht reine Schwefelsäure, sondern eine Mischung mit Wasser angewandt (1 Vol. H_2O + 2 Vol. H_2SO_4).

Zur constanten Ladung der Nadel diente gewöhnlich eine Batterie aus 100 Elementen von L. Clark, in Form langer Reagenzcylinder mit concentrirter Lösung von $ZnSO_4$, statt trockener Paste, gefüllt, um die Polarisation der Batterie durch zufällige Schliessungen derselben zu vermeiden; bei dieser Ladung erreichte die maximale Empfindlichkeit des Electrometers 600 Scth. auf 1 Volt. War solche Empfindlichkeit noch ungenügend, so wurde die Clark'sche Batterie noch durch eine Gouy'sche, bestehend aus 121 Elementen mit Quecksilberoxyd, verstärkt, und manchmal setzte ich noch eine Zamboni'sche Säule hinzu, wodurch der erste Ausschlag bis auf 2000 Scth. für 1 Volt wuchs.

Digitized by Google

Die Versuchsanordnung der Apparate war die folgende:

Von jeder Scheibe und Spitze führten isolirte Drähte zu den vier auf einer Paraffinscheibe befestigten und mit Quecksilber gefüllten Stahlnäpfchen, deren jedes durch einen isolirten Metallbügel mit einem fünften Napf verbunden werden konnte; letzterer aber communicirte vermittels einer Wippe mit dem Electrometer, und so war es möglich, die Potentiale der Scheiben und Spitzen jeden Augenblick zu messen. Von den Scheiben führten zwei andere isolirte Drähte zu einem Commutator, der das Voltameter in den Kreis einer Stromquelle mit bestimmter electromotorischer Kraft einschaltete; diese wurde durch Abzweigung von einem durch 1000 Ω geschlossenen Daniell gebildet. Das Element stand auf einer Paraffinscheibe und wurde jeden Tag durch ein neues ersetzt, wenn der Versuch mehrere Tage dauern sollte. Es muss endlich hervorgehoben werden, dass zur Beseitigung der Electricitätsleitung durch die Glasröhre auf der Strecke zwischen den Scheiben und Spitzen — diese mit Stanniol bedeckt und zur Erde abgeleitet wurde.

Jetzt lasse ich die Beschreibung derjenigen Beobachtungen an dem Apparate *O* (Fig. 1) folgen, welche directen Bezug auf seinen ursprünglichen Zweck haben — die Wasserzersetzung nachzuweisen. Das Hauptinteresse bieten hier die Fälle, wo die electromotorische Kraft möglichst klein war; es werden deshalb nur die Versuche beschrieben, bei welcher sie 0,05 Volt nicht überschritt.

Einige Tage vor Beginn der Versuche wurden die Scheiben und Spitzen von der Platte *G* isolirt und nie wieder mit ihr in Verbindung gesetzt; die Scheiben, wenn nicht polarisirt, blieben seitdem immer metallisch unter einander verbunden, die Spitzen aber standen ganz isolirt. Es erwies sich, dass in unpolarisirtem Zustande die Potentiale der Spitzen überhaupt nur wenig von dem der Scheiben abwichen, das letztere aber sich bedeutend vom Potential der Platte *G* unterschied.

Dieser Umstand blieb indessen nicht ganz constant, sondern unterlag beständigen, wenn auch langsamen Schwankungen, besonders nach jeder erfolgten Polarisation der Scheiben; übrigens kehrte das Potential nach 24 Stunden meistens zu seinem Anfangswerthe zurück.

Digitized by Google

Da aber das Constantbleiben des Anfangspotentials während des Versuches nothwendig ist, um die Grösse der Polarisation von Scheiben und Spitzen berechnen zu können, habe ich nur diejenigen Beobachtungen für gelungen gehalten, bei welchen nach einer 24 Stunden lang andauernden Entladung des Voltameters das Potential der Scheiben von dem Anfangswerthe desselben nicht merklich abwich. In allen weiter unten angeführten Beispielen ist diese Bedingung erfüllt und ich habe mir erlaubt in den Tabellen nicht die unmittelbar beobachteten Werthe, sondern die Grössen der Polarisation (die Differenzen zwischen den augenblicklichen Werthen des Potentials und seinem Anfangs- bez. Endwerthe) anzuführen. Zur Erklärung lasse ich die Resultate einiger Beobachtungen folgen.

1. Die Scheiben A und A' wurden durch $E = 0{,}005\ D$ polarisirt, A positiv, A' negativ; zur Messung der Potentiale diente ein Lippmann'sches Electrometer, dessen 3,4 Scalentheile 0,001 D entsprachen. Das Anfangspotential der Scheiben und Spitzen war $Po = -24{,}0$ (kathodische Polarisation). Es wurden im Verlauf des Versuches folgende Polarisationen der Scheiben und Spitzen beobachtet (die Zeit vom Augenblicke der Stromschliessung gerechnet):

Spitze a (+)	Zeit	Spitze a' (−)
+ 1,0	1^m	—
+ 2,0	2	—
+ 2,0	3	− 2,5
+ 2,0	5	− 3,0
+ 2,0	35	− 5,0
+ 2,0	2^h 22	− 6,2
+ 7,0	2 32	− 6,2
+ 7,0	3 22	− 6,0
+ 8,0	3 32	− 6,0
Scheiben: $A = +9{,}0$	4 0	$A' = -8{,}0$

Die Entladung der Scheiben erfolgte nach $4^h\,10^m$, die Beobachtung der Spitzen wurde fortgesetzt.

Spitze a (+)	Zeit	Spitze a' (−)
—	$4^h\,20^m$	− 3,5
+ 2,0	4 35	− 3,5
+ 2,0	5 0	− 1,0
+ 1.0	5 10	− 1,0

Nach $5^h\,20^m$ war der Potential der Scheiben = − 24.

Digitized by Google

2. Am nächsten Tage wurde der Versuch wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass die Polarisation der Scheiben umgekehrt erfolgte, d. h. *A* negativ, *A'* positiv. Anfangspotential = —25,0.

Spitze *a* (−)	Zeit	Spitze *a'* (+)
− 1,0	1^m	—
− 2,5	3	—
− 2,5	5	+ 1,0
− 2,5	10	+ 3,0
− 2,5	15	+ 4,0
− 6,5	20	+ 4,0
− 6,5	30	+ 5,5
− 7,5	$3^h 26$	+ 5,5
− 7,5	3 40	+ 6,8
Scheiben: *A* = − 9,0	3 42	*A'* = + 8,0

Nach $3^h 45^m$ wurden die Scheiben entladen. Die Polarisationen der Spitzen änderten sich nachher folgendermassen:

Spitze *a* (−)	Zeit	Spitze *a'* (+)
—	4^h	+ 5,0
− 3,5	4 2	+ 5,0
− 1,5	4 7	+ 5,0
− 1,5	4 20	+ 2,3

Nach 24 Stunden war das Potential der Scheiben, sowie das der Spitzen = —25,0.

Es ist dabei zu bemerken, dass in allen diesen Versuchen die Potentialdifferenz der beiden Scheiben sofort nach dem Stromschluss gleich der polarisirenden electromotorischen Kraft wurde und unverändert auf dieser Höhe blieb, während die einzelnen Potentiale fortwährend langsamen Aenderungen unterworfen waren.

Aus der Betrachtung beider Tabellen überzeugt man sich, dass bald nach dem Stromschlusse die Spitzen ihre Potentiale zu ändern anfangen, indem sie sich in demselben Sinne, wie die benachbarten Scheiben polarisiren und ihre Polarisationen mit der Zeit sich denjenigen der Scheiben nähern: schon 4—5 Stunden nach Beginn erreichen die Werthe der ersten 75—80 Proc. der letzteren, und es unterliegt keinem Zweifel, dass man beim fortgesetzten Versuche zuletzt eine vollkommene Gleichheit derselben beobachten würde. Ferner bemerkt man,

Digitized by Google

dass gleich nach der Ausschaltung der Stromquelle die Spitzen ihre Polarisation zu verlieren anfangen, welche langsam und bis auf Null schwindet. Es finden sich also in diesen Versuchen alle Folgerungen der Theorie vollkommen bestätigt.

Ganz dieselben Erscheinungen wurden auch bei der electromotorischen Kraft $E = 0{,}002\ D$ beobachtet: innerhalb 4 Stunden erreichte hier die gesammte Polarisation der Spitzen 0,9 jener Grösse, und nach der Entladung verschwand sie wieder schon im Verlaufe von 2 Stunden.

Ich entnehme jetzt zwei Beispiele aus derjenigen Versuchsreihe, wo die Beobachtungen mit dem Mascart'schen Electrometer ausgeführt wurden und die Polarisation jedesmal mehrere Tage dauerte; es wurden dabei sowohl die Potentiale der Scheiben, als auch die der Spitzen gemessen. In den Tabellen sind wieder direct die Werthe der Polarisationen angegeben.

3. Die Scheiben wurden durch $E = 1/101\ D$ polarisirt, A positiv, A' negativ. Die erste Ablenkung des Electrometers bei $1/101\ D$ betrug 19 Scth. Das Anfangspotential der Scheiben war $= -51{,}0$.

Scheiben			Spitzen		
$A(+)$	Zeit	$A'(-)$	$a(+)$	Zeit	$a'(-)$
+ 11,0	25^{sec}	—	+ 5,0	12^m	—
+ 11,0	$1^m 25^{sec}$	− 8,0	+ 5,0	13	− 0,8
+ 11,0	3^m	− 8,2	+ 5,0	42	− 2,0
+ 10,5	4	− 8,2	+ 6,3	43	− 2,0
+ 10,1	10	− 8,2	+ 7,0	53	− 3,8
+ 10,1	11	− 9,0	+ 7,2	$3^h 48^m$	− 6,8
+ 9,0	54	− 10,0	+ 7,0	5 48	− 7,1
+ 8,0	$3^h 46^m$	− 11,0	+ 6,5	26^h	− 8,1
+ 8,2	5 46	− 10,8	+ 6,3	48	− 9,2
+ 7,5	26^h	− 11,5			
+ 7,1	48	− 11,9			

Nach 48^h geschah die Entladung des Voltameters, worauf die Polarisation der Spitzen zu sinken anfing und 24^h später besassen die Scheiben und die Spitzen das Potential -53.

Auf diesen Unterschied zwischen dem Anfangs- und Endpotential wurde bei der Berechnung der Polarisationen Rücksicht genommen unter der Voraussetzung, dass sich derselbe gleichförmig mit der Zeit änderte.

Digitized by Google

4. Polarisation der Scheiben durch $E = {}^1/_{21}\, D$; A positiv, A' negativ; ${}^1/_{21}\, D$ giebt an dem Electrometer 40,2 Scth. Das Anfangspotential = −24,0.

Scheiben			Spitzen		
$A\,(+)$	Zeit	$A'\,(-)$	$a\,(+)$	Zeit	$a'\,(-)$
—	15^{sec}	− 18,0	+ 7,0	5^m	—
+ 21,0	$1^m\ 45^{sec}$	− 18,0	+ 7,0	6	− 2,0
+ 21,0	3^m	− 19,8	+ 15,2	36	− 6,5
+ 20,8	4	− 19,8	+ 15,0	$27{,}5^h$	− 21,0
+ 20,0	8	− 19,8	+ 14,8	47^h	− 21,6
+ 20,0	9	− 20,0	+ 14,0	24×3^h	− 23,0
+ 19,0	34	− 21,2	+ 13,9	24×4	− 22,5
+ 15,2	$27{,}5^h$	− 25,0	+ 13,0	24×5	− 24,0
+ 14,8	47^h	− 25,4	+ 11,6	24×7	− 26,0
+ 14,0	24×3^h	− 26,2			
+ 13,9	24×4	− 26,3			
+ 13,0	24×5	− 27,2			
+ 11,6	24×7	− 28,6			

Am siebenten Tage wurden die Scheiben, gleich nach Ablesung, von der Batterie isolirt und die Aenderung ihrer Potentiale weiter beobachtet; die Zeit ist weiter vom Augenblicke der Stromöffnung an gerechnet.

Scheiben			Spitzen		
$A\,(+)$	Zeit	$A'\,(-)$	$a\,(+)$	Zeit	$a'\,(-)$
+ 11,6	12^m	− 27,7	+ 11,6	14^m	− 26,3
+ 11,1	42	− 26,5	+ 11,6	38	− 25,7
+ 9,6	$6{,}5^h$	− 22,4	+ 9,6	$6{,}5^h$	− 23,9

Unmittelbar nach der letzten Beobachtung erfolgte die Entladung, wobei alle Scheiben und Spitzen untereinander verbunden waren und 20^h nachher wurde ihr gemeinsames Potential = −23,4, nach 46^h = −23,8 gefunden.

Aus diesen Beispielen ersehen wir wieder, dass nach der Schliessung des Stromes die isolirten Spitzen in demselben Sinne, wie die benachbarten Electroden, allmählich polarisirt werden und darnach streben, mit diesen gleiche Polarisationswerthe zu erreichen, was nur durch die Annahme der Electrolyse des Wassers und durch die Diffusion der ausgeschiedenen Gase erklärt werden kann. Doch ist sehr beachtenswerth, dass der Unterschied zwischen den Potentialen der Scheiben

Digitized by Google

und der Spitzen sogar nach Ablauf mehrerer Tage noch bemerkbar bleibt, ungeachtet des kleinen Abstandes derselben voneinander ($^1/_2$ mm). Dabei ist der Unterschied für die kathodische (Wasserstoff) Polarisation immer grösser als für die anodische (Sauerstoff); für die letztere sinkt er gewöhnlich nach einigen Tagen auf Null herab, während für die erstere dieses bei meinen Versuchen nie der Fall war. Ferner ist noch im Auge zu behalten, dass, obgleich die Gesammtpolarisation der beiden Scheiben schon von Anfang an der äusseren electromotorischen Kraft gleich wird, ihre einzelnen Polarisationen jedoch beständigen Veränderungen unterworfen sind, welche immer in ein und demselben Sinne vor sich gehen: die Wasserstoffpolarisation nimmt mit der Zeit zu, die Sauerstoffpolarisation dagegen nimmt ab. Anfangs ist die letztere immer etwas grösser, als die erstere, doch ist bald das Umgekehrte der Fall und nach einigen Tagen ist Polarisation durch Wasserstoff mehr als zweimal so stark als die durch Sauerstoff.

Man wäre vielleicht geneigt, durch diesen Umstand allein den oben erwähnten Unterschied im Verhalten kathodisch und anodisch polarisirter Spitzen zu erklären. Zur Entscheidung dieser Frage stellte ich einige Versuche in der Weise an, dass ich nicht die Platte G, sondern die Mitte des Verzweigungswiderstandes zwischen den Scheiben A und A' zur Erde ableitete: hier blieben also die Potentiale beider Scheiben schon von Anfang an einander gleich und entgegengesetzt, die beobachteten Aenderungen an den Potentialen der Spitzen konnten daher nur durch die Vorgänge an ihnen selbst bedingt werden; ungeachtet dessen blieb das Verhalten beider Polarisationen dasselbe, wie bei der früheren Anordnung. Zur Erläuterung lasse ich hier ein Beispiel folgen.

5. Die Platten wurden durch $E = {}^1/_{51}\ D$ polarisirt, A negativ, A' positiv. Man beobachtete die Potentiale der Spitzen und von Zeit zu Zeit die der Scheiben; die Empfindlichkeit des Electrometers war anfangs = 16 Scth. für $^1/_{51}\ D$, sodass die Platten Ausschläge +8 und —8 ergaben. Nachher änderte sich die Empfindlichkeit mit der Zeit, wie es aus der Tabelle ersichtlich ist.

Digitized by Google

Spitze *a* (−)	Zeit	Spitze *a'* (+)
+ 0,5	0^m	0
+ 0,5	5,5	+ 1,2
0	7	+ 1,2
− 1,2	17,5	+ 1,2
− 1,2	19	+ 2,3
− 2,0	43	+ 3,0
Spitzen: − 6,0 Scheiben: − 8,0	24^h	+ 8,0 + 8,0
Spitzen: − 6,0 Scheiben: − 7,8	2 × 24^h	+ 7,8 + 7,8
Spitzen: − 6,9 Scheiben: − 8,0	3 × 24	+ 8,0 + 8,0
Spitzen: − 7 Scheiben: − 8	5 × 24	+ 8,0 + 8,0
Spitzen: − 8,0 Scheiben: − 8,8	8 × 24	+ 8,6 + 8,8
Spitzen: − 7,8 Scheiben: − 8,8	11 × 24	+ 8,8 + 8,8

Unmittelbar nach der letzten Beobachtung wurde das Voltameter entladen, die Spitzen wurden weiter beobachtet.

Spitze *a* (+)	Zeit	Spitze *a'* (+)
—	1^m	+ 7
− 8,8	2	+ 7
− 7,0	6	+ 7
− 7,0	8	+ 6,0
− 6,3	12	+ 6,0
− 6,3	16	+ 5,0
− 3,2	52	+ 3,2
+ 0,2	24^h	+ 0,2
0	2 × 24^h	0

Man ersieht also, dass während bei der Sauerstoffpolarisation des Potential der Spitze schon nach 24 Stunden mit dem der Scheibe gleich geworden ist, der Unterschied zwischen den Potentialen der mit Wasserstoff polarisirten Scheibe und Spitze noch nach 11 Tagen bestehen bleibt.

Die Thatsache steht offenbar im Zusammenhang mit der Occlusion des Wasserstoffs durch das Platin.

Andere Beobachtungen mit diesem Apparat sollen in der zweiten Mittheilung beschrieben werden.

Digitized by Google

3. Der Druck des durch ein Calomelelement (1,072 Volt) entwickelten Knallgases.

Zur genauen Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Wasserzersetzung, die einem gegebenen Knallgasdruck entspricht, ist es erstens nothwendig, dass die Zersetzungszelle, bei kleinem Volumen, Electroden von bedeutender Oberfläche besitze, zweitens muss sie zur Messung geringster Druckänderungen mit einem empfindlichen Druckmesser versehen sein, und endlich muss der Versuch genügend lange fortgesetzt werden, damit der Druck im ganzen Apparate Zeit habe, in stationären Zustand zu gelangen, ungeachtet der langsamen Diffusion der Gase in der Flüssigkeit.

Der von Helmholtz in seiner Untersuchung gebrauchte Apparat entsprach nicht ganz diesen Anforderungen: die Zelle war mit Drahtelectroden von geringer Fläche versehen, und von der Druckzunahme überzeugte man sich aus der Vergrösserung der im oberen Theile der kugelförmigen Zelle eingesperrten Gasblase; endlich war die letzgenannte Bedingung wohl auch nicht genügend erfüllt. Alles dies musste dahin führen, dass die Werthe der electromotorischen Kraft bei gegebenen Knallgasdrucken zu gross gefunden wurden.

In der That zeigte mir ein vorläufiger Versuch, dass man sogar durch 1 Daniell bei passender Anordnung eine merkliche Drucksteigerung erzielen kann, und ich stellte mir die Aufgabe, durch ein einziges Volt das Knallgas im Voltameter bis zum entsprechenden Grenzdrucke zu entwickeln und diesen letzteren genau zu messen. Zu diesem Zwecke construirte ich mir einen Apparat, der nach mannichfachen Abänderungen folgende Gestalt hatte.

P (Fig. 2) ist eine Zersetzungszelle von ungefähr 100 ccm Inhalt mit zwei Platinplatten von 6 × 3 cm Oberfläche als Electroden; sie ist aus bleifreiem[1]) Glase angefertigt. Die

1) Das bleihaltige Glas wird, wie ich fand, während der langen Versuchsdauer von der Schwefelsäure angegriffen, wobei das Blei in die Lösung tritt. Infolge dessen bedeckt sich die Anode allmählich mit einem gelben und dann braunen Ueberzuge von Bleisuperoxyd, wodurch die Reinheit des Versuches beeinträchtigt wird.

Digitized by Google

Platinplatten sind mit Hülfe angenieteter Platindrähte in das Glas der Zelle eingeschmolzen. Um alle Hähne und Schliffe zu vermeiden, ist die Zelle unmittelbar an eine Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe angeschmolzen, welche eine Abänderung der von Helmholtz angewandten darstellt. Die Einrichtung derselben ist ohne weiteres aus der Figur ersichtlich. Den oberen Theil bildet der MacLeod'sche Druckmesser *SVT*, welcher durch die Capillare *T* mit der Zelle communicirt. An der anderen Capillare *S* sind fünf Striche angebracht, zwei über, und drei unter der Erweiterung *d*. Durch das Heben des Reservoirs *R* mit Quecksilber wird das in dem Theile *VS* befindliche Gas comprimirt und in die Röhre *S* zusammen gedrängt, wo das Quecksilberniveau auf einem der fünf Striche eingestellt werden kann. Die auf einer Papierscala abgelesene Höhendifferenz des Quecksilbers in beiden Schenkeln *S* und *T* lässt dann den Druck im Apparate kennen. Auf diese Weise war es möglich, jeden Druck im Bereiche von 0,001 bis 6,0 mm zu messen.

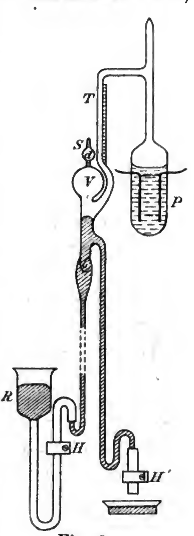


Fig. 2.

Allerdings genügte hier das einfache Ablesen der Höhendifferenz noch nicht zur Berechnung des Druckes: die Zersetzungszelle enthielt nämlich eine ungefähr 25proc. Lösung der Schwefelsäure, sodass die Spannung des gesättigten Wasserdampfes in den Schenkeln *S* und *T* verschieden war. Um demnach den wahren Gasdruck zu erhalten, machte ich bei kleinen Drucken zwei Einstellungen des Quecksilbers in der Röhre *S* auf zwei fernabstehende Striche (auf den vierten oder fünften und auf den zweiten); aus den abgelesenen Höhendifferenzen liess sich dann der Gasdruck leicht berechnen. Bei grösseren Drucken dagegen wurde einfach der einmal ermittelte Spannungsunterschied des Dampfes aus der beobachteten Höhendifferenz abgezogen. Dieser Spannungsunterschied betrug

Digitized by Google

3,5 mm und blieb bei geringen Schwankungen der Zimmertemperatur unveränderlich.

Uebrigens muss ich hier gleich bemerken, dass eine genaue Bestimmung des Gasdruckes bei Gegenwart von Wasser, wegen der Temperaturschwankungen und der Unmöglichkeit, in allen Theilen des Apparates eine gleiche Temperatur zu unterhalten, auf grosse Schwierigkeiten stösst. Es muss in der That jede Abkühlung der Zelle einen Niederschlag der Wasserdämpfe herbeiführen und damit auch ein theilweises Ueberströmen des Gases aus dem Druckmesser, sodass der unter diesen Bedingungen gemessene Druck zu gering ausfallen wird; das Umgekehrte wird bei der Erwärmung der Zelle der Fall sein. Auf diese Weise kann man sogar fast das ganze Gas in dem einen oder dem anderen Theile des Apparates ansammeln.

Da meine Beobachtungen mehrere Monate dauerten und es für mich unmöglich war, die ganze Zeit hindurch die Temperatur des Apparates constant zu unterhalten, mussten einige Vorkehrungen getroffen werden, damit die gemessenen Drucke den wirklichen möglichst entsprächen. Zu diesem Zwecke wurde der ganze Apparat auf einem Pfeiler angebracht, da die Temperaturschwankungen oben geringer waren, als unten; die Zelle und die Kugel des Druckmessers befanden sich dabei beinahe auf derselben Höhe. Ferner enthielt die Zelle eine ziemlich concentrirte Lösung von Schwefelsäure, um den Niederschlag des Wassers auf der Quecksilberoberfläche in der Pumpe und im Druckmesser bei allen Schwankungen der Zimmertemperatur zu verhindern; endlich wurden die Druckmessungen in Wintermonaten meistens in Nachmittagsstunden vorgenommen, nachdem die Temperatur sich bereits ziemlich gleichmässig vertheilt hatte.

Ausser dieser Schwierigkeit hatte ich dabei noch mit einer anderen zu kämpfen — mit der Uebersättigung des comprimirten Wasserdampfes in der Capillare *S*.

Es stellte sich nämlich heraus, dass die Höhendifferenz des Quecksilbers nach der Einstellung auf einen bestimmten Strich mit der Zeit fortwährend abnimmt, zuerst schnell, dann langsamer, um erst nach Verlauf einiger Zeit constant zu werden. Die Erscheinung steht im Zusammenhange mit der Bildung auf der Quecksilberoberfläche einer Wasserschicht aus

Digitized by Google

dem niedergeschlagenen Dampfe in der Capillare *S*. Diese Schicht bildet sich nie sofort nach dem Heben des Quecksilbers, sondern erst später und allmählich: bei geringen Drucken vergingen dabei mehrere Stunden, ehe die erste Wasserschicht sich bemerkbar machte, während bei grösseren Drucken dazu schon einige Minuten genügten; übrigens nimmt die vollständige Ausbildung der Wasserschicht immer wenigstens $^1/_2$ Stunde in Anspruch.

Offenbar sind beide Erscheinungen — die langsame Bildung der Wasserschicht und das langsame Einstellen des constanten Druckes in der Röhre *S* — durch die Uebersättigung des comprimirten Wasserdampfes bedingt, welcher nur allmählich seine normale, der herrschenden Temperatur entsprechende Spannung annimmt. Um den Einfluss dieser neuen Fehlerquelle zu beseitigen, wurde das Ablesen der Höhendifferenz nicht früher vorgenommen, als nachdem die Wasserschicht schon ganz ausgebildet war. Bei geringen Drucken musste ich dazu bis zum nächsten Tage warten, bei grösseren aber geschah das Ablesen schon 1—2 Stunden nach dem Einstellen des Quecksilbers auf den Strich. Die auf diese Weise bestimmten Drucke waren, wegen der Absorption des Gases durch feuchte Röhrenwände, jedenfalls etwas kleiner als die wirklichen.

Um die Electroden der Zelle möglichst vollkommen vom occludirten Wasserstoff zu befreien, wurde die Zelle, mit starker Salpetersäure gefüllt, 3 Wochen stehen gelassen und dabei mehrmals bis zum Sieden der Säure erwärmt. Ausserdem wurde nachher an beiden Electroden binnen 10 Tagen Sauerstoff vermittels einer Hilfselectrode electrolytisch entwickelt.

Erst nach dieser Behandlung wurde die Zelle mit einer 25proc. Lösung von Schwefelsäure gefüllt und nach langem Auskochen an die Pumpe angeschmolzen. Dann begann das Auspumpen, welches unter wiederholtem Erwärmen der Zelle mehrere Wochen dauerte. Am Ende war das Vacuum im Apparate so vollständig, dass eine Erwärmung auf 60° die Flüssigkeit noch nicht zum Sieden brachte und die Druckmessung kaum noch merkliche Reste von Gasen ($< 0{,}0005$ mm) nachwies. Leider blieb das Vacuum nur kurze Zeit so vollkommen; sobald das Auspumpen sistirt wurde, wuchs der Gasdruck allmählich wieder an und es blieb zuletzt nichts

Digitized by Google

anderes übrig, als mit Geduld abzuwarten, bis er seinen constanten Werth erreicht hatte.

Die nächstfolgende Tabelle giebt ein Bild von den mit der Zeit eingetretenen Veränderungen des Druckes.

15. IV. 93	$p = 0{,}0030$ mm,	$t = 20^0$,
25. IV. 93	$p = 0{,}0075$ „	$t = 20^0$,
3. V. 93	$p = 0{,}0070$ „	$t = 19^0$,
20. V. 93	$p = 0{,}0075$ „	$t = 21^0$,
10. X. 93	$p = 0{,}0075$ „	$t = 18^0$,
21. X. 93	$p = 0{,}0075$ „	$t = 20^0$.

Es ist also der Druck schon am 25. IV. ganz constant geworden und während der folgenden 6 Monate erfuhr er keine merkliche Aenderung.

Am 22. X. 1893 wurde die Zelle mit den Polen eines Calomelelementes verbunden, dessen electromotorische Kraft durch Vergleich mit einem normalen L. Clark bei 20^0 gleich 1,072 Volt gefunden wurde. Ein Zusatzwiderstand wurde anfangs in den Stromkreis nicht eingeschaltet, und erst nach $3^1/_2$ Stunden schaltete ich ein astatisches Siemens'sches Galvanometer von 800 Ω Widerstand zur Messung der Stromstärke ein.

Unmittelbar nach dem Stromschlusse erschienen auf der Kathodenplatte Gasblasen, die den grössten Theil ihrer Oberfläche bedeckten und die Flüssigkeit in heftige Bewegung brachten; bald jedoch wurde die Gasentwickelung schwächer und nach 25 Minuten zeigten sich Gasblasen nur vereinzelt hie und da auf der Platte. Nach 3 Stunden hörte die Erscheinung ganz auf und wurde nie mehr beobachtet. An der Anode liessen sich gar keine Gasbläschen bemerken.

Da nach der vorgenommenen Behandlung der Zelle bedeutende Mengen von Wasserstoff in den Platinplatten nicht zu erwarten waren, konnte diese mehr als $^1/_2$ Stunde beobachtete Wasserstoffabscheidung an der Kathode nur in der wirklichen Wasserzersetzung ihren Grund haben.

Uebrigens überzeugt man sich davon mit voller Sicherheit durch die Betrachtung der nächstfolgenden Tabelle, wo die Resultate der im Laufe von mehr als 13 Monaten unaufhör-

Digitized by Google

lich vorgenommenen Druckmessungen zusammengestellt sind; diese Messungen wurden anfangs täglich gemacht, späterhin aber alle 2—3 Tage. Der besseren Uebersichtlichkeit halber sind in der Tabelle nur wenige Zahlen angegeben, die grösstentheils das Mittel aus mehreren Beobachtungen darstellen.

Datum der Beobachtung	Druck in Millimeter	Datum der Beobachtung	Druck in Millimeter
1893. X. 22	0,0075	1894. II. 20	0,210
24	0,090	26	0,230
25	0,115	III. 8	0,28
29	0,160	12	0,30
XI. 3	0,164	21	0,36
8	0,157	29	0,40
18	0,157	IV. 10	0,55
XII. 5	0,123	XI. 5	1,83
9	0,096	XII. 5	1,98
19	0,070	Den 5. ist der Strom geöffnet worden	
26	0,050		
28	0,045	21	1,91
1894. I. 10	0,053	1895. I. 5	1,91
14	0,099	18	1,91
21	0,118	II. 2	1,90
30	0,157	13	1,90
II. 6	0,189	25	1,85
13	0,193	III. 6	1,83

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass von dem Augenblicke des Stromschlusses an der Druck im Apparate zu wachsen beginnt, anfangs schnell, dann langsamer, bis er nach 14 Tagen 0,164 mm erreicht hat. Hier hört die weitere Drucksteigerung auf und wird sogar durch Druckabnahme ersetzt, welche ungefähr 2 Monate anhält und den Druck auf 0,045 mm reducirt. Nach Verlauf dieser Zeit jedoch nimmt der Druck wieder ununterbrochen während der ganzen weiteren Versuchsdauer zu und erreicht nach 13 Monaten den Werth von 1,98 mm. Beachtenswerth ist dabei, dass der mittlere tägliche Druckzuwachs mit der Zeit fortwährend grösser wird: so ist er im Januar 1894 = 0,035 mm, im Februar = 0,0034 mm, im März = 0,0052 mm und von April bis November = 0,0060 mm.

Da ein Ende dieses Druckzuwachses sich offenbar nicht absehen liess, öffnete ich am 5. December den Stromkreis und liess die Electroden isolirt. Die Druckmessungen wurden je-

Digitized by Google

doch noch weiter fortgesetzt, um sicher zu sein, dass die beobachteten Druckänderungen wirklich von der Electrolyse des Wassers herrührten.

Wie man sieht, blieb der Gasdruck seit der Stromunterbrechung nicht im Stillstand, sondern war in fortwährender langsamer Abnahme begriffen, sodass er nach Verlauf von 3 Monaten auf 1,83 mm gesunken war. Diese Druckabnahme beträgt $^1/_{13}$ des ursprünglichen Druckes und ist zweifellos der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Gase zu Wasser zuzuschreiben. Der genannte Vorgang muss dabei hauptsächlich an den Electroden stattfinden, infolge der katalytischen Wirkung des Platins auf das Knallgas. Die im November und December 1893 beobachtete Druckabnahme musste wohl auch durch diese Wiedervereinigung bedingt werden, welche offenbar in diesem Zeitraume schneller sich ging, als die Neubildung der Gase durch die Electrolyse.

Gleichzeitig mit den Druckmessungen fand auch die Beobachtung der Stromstärke in der Zelle statt. Die Empfindlichkeit des dazu benutzten Siemens'schen Galvanometers war so gewählt, dass der Strom $= 0,625 \,.\, 10^{-8}$ Amp., die Ablenkung $= 1$ Scth. ergab.

Die erste Strommessung geschah erst 6 Stunden nach dem Schlusse und ergab $i = 1326$ Scth. Mit der Zeit nahm der Strom ab und nach 48 Stunden war er schon auf 170 Scth. gesunken; eine weitere Abnahme erfolgte nur sehr langsam, sodass nach 7 Tagen der Strom noch 50 Scth. betrug und einen Monat später zwischen 35 und 40 Scth. schwankte.

Es ist hier gleich zu bemerken, dass jegliche Erschütterungen des Apparates den Strom stark beeinflussten, und das war auch der Grund, warum der ganze Apparat auf einen steinernen, auf dem Gewölbe ruhenden Pfeiler aufgestellt wurde. Doch wurden dadurch die Erschütterungen nur abgeschwächt und die Stromänderungen blieben auch nachher unregelmässig. Die grösste Beständigkeit zeigte sich in den Wintermonaten, wo der mit Schnee bedeckte Boden keinen bedeutenden Erschütterungen unterworfen war. Ebenso nahm der Strom in der Nacht bedeutend ab, stieg jedoch am Tage wieder, mitunter sogar um das Doppelte. Besonders empfindlich gegen Erschütterungen erwies sich der Strom gegen Ende des Ver-

Digitized by Google

suches, als sich im Apparate bereits eine bedeutende Menge von Knallgas angesammelt hatte.

Bei solcher Unregelmässigkeit der Stromstärke können uns nur die Mittelwerthe derselben für grössere Zeitintervalle interessiren.

Diese Mittel, für jeden Monat berechnet, betrugen:

1893. XI. $i = 47,0$,			1894. II. $i = 39,0$,	
XII. $i = 40,0$,			IV. $i = 42$,	
1894. I. $i = 38,0$,			XI. $i = 56,0$,	
II. $i = 39,0$,			XII. $i = 57,0$.	

Für die Zeit vom December 1893 bis April 1894 blieb also der Mittelwerth ungefähr auf derselben Höhe stehen ($i = 39,0$), obschon der Gasdruck von 0,1 mm auf 0,4 mm gewachsen war. Später zeigte sich eine Tendenz zum Steigen, und November—December 1894 finden wir schon $i = 56—57$, bei einem Gasdrucke von 1,98 mm. Zweifellos müssen diese beiden Erscheinungen im Zusammenhang stehen, da der vermerkte Druck des Knallgases eine Verstärkung des Convectionsstromes mit sich bringen muss. Andererseits aber kann die Stromzunahme zum Theil durch erhöhte Empfindlichkeit gegen Erschütterungen erklärt werden.

Es ist interessant, die Menge der durch die Zelle geflossenen Electricität und die des entwickelten Knallgases während der ganzen Versuchsdauer miteinander zu vergleichen. Dieser Vergleich kann allerdings nur eine rohe Schätzung sein, ohne Anspruch auf grosse Genauigkeit: der Strom zeigte beständige Schwankungen und eine unbekannte Gasmenge blieb von den Electroden absorbirt. Dennoch hat auch ein annähernder Vergleich seinen Werth.

Setzen wir die mittlere Stromstärke während der ganzen Versuchsdauer = 40 Scth., so bleiben wir jedenfalls noch bedeutend hinter der Wirklichkeit zurück. Es berechnet sich daraus für die ganze Electricitätsmenge rund 8,8 Coul., welches Quantum in der Zelle 0,092 mg H und 0,732 mg O entwickeln musste.

Andererseits betrug das innere, vom Gase allein eingenommene Volumen des Apparates nahe an 50 ccm und das

Digitized by Google

Knallgas hatte, wie wir sahen, 2 mm Druck. Die wirklichen Mengen von H und O über der Flüssigkeit waren also: 0,008 mg H und 0,064 mg O, d. h. $^1/_{11}$ von den oben berechneten. Mit Rücksicht auf die Absorption der Gase in der Flüssigkeit wird dieses Verhältniss zu $^1/_{10}$. Die von den Platinplatten absorbirten Mengen von H und O können wir leider nicht in Betracht ziehen, da uns die Beobachtungsdaten fehlen. Jedenfalls aber werden diese Mengen, der oben citirten Arbeit von Mond, Ramsay und Shields[1]) gemäss, für die blanken Platten nur gering ausfallen, sodass durch ihre Berücksichtigung jenes Verhältniss wahrscheinlich keine bedeutende Correction erfahren dürfte.

So kommen wir zum Schluss, dass der bei der Polarisation durch kleine electromotorische Kräfte in einer Zersetzungszelle beobachtete Reststrom nur zum geringsten Theile durch die Wasserzersetzung selbst bedingt wird. Der Haupttheil verdankt seine Existenz den Convectionsströmen, durch welche die Menge der ausgeschiedenen Gase nicht vergrössert, wohl aber verkleinert werden kann.

Die Natur dieser Ströme kann zweierlei Art sein. Erstens werden sie durch die electrolytische Convection von H und O zu den Orten ihrer Entstehung hervorgerufen, sobald diese Gase durch Diffusion die entgegengesetzten Electroden erreichen, — das sind die eigentlichen Convectionsströme, die von Helmholtz entdeckt und studirt wurden; — durch dieselben erfahren die in der Zelle vorhandenen Mengen von H und O keine Veränderung. Zweitens aber können auch verschiedene Vorgänge, welche auf den Electroden vor sich gehen, den Reststrom unbegrenzt lange Zeit unterhalten. Die wichtigsten von ihnen sind: 1. An der Anode Bildung der von Berthelot[2]) entdeckten Ueberschwefelsäure aus der Schwefelsäure und dem frei werdenden Sauerstoff; 2. Bildung des Wasserstoffhyperoxyds auf der Kathode aus dem freien Sauerstoff und dem electrisch geladenen Wasserstoff, wie es zuerst von M. Traube[3]), für schwache Ströme von 1 Dan. aber von Richarz[4]) nach-

1) l. c. p. 569.

2) Berthelot, Ann. de Chem. et de Phys. (5) **14.** p. 345. 1878.

3) M. Traube, Chem. Ber. XV, p. 2434 b. 1882.

4) Richarz, Verhandl. Phys. Gesellschaft zu Berlin p. 83. 1887.

Digitized by Google

gewiesen wurde; zuletzt 3. Verbindung der neutralen Gase H und O zu Wasser, welcher Vorgang auf beiden Electroden unter der katalytischen Wirkung des Platins stattfinden kann. Alle diese Vorgänge werden eine Verminderung der Zersetzungsproducte in der Zelle zur Folge haben, was wiederum zur neuen Wasserzersetzung und also zu neuen Strömen Anlass geben muss.

Der erste Platz unter diesen Processen gebührt wahrscheinlich in unserem Falle der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds an der Kathode, da nämlich Richarz[1]) in den oben genannten Versuchen gefunden hat, dass der beobachtete Reststrom im späteren Stadium der Polarisation seinen Ursprung fast ausschliesslich (bis 0,9) diesem Vorgang verdankt. Uebrigens darf man auf Grund der Traube'schen[2]) Versuche annehmen, dass die Wasserbildung aus Knallgas bei Gegenwart von Platin, Palladium etc. nicht anders erfolgen kann, als durch die Bildung von H_2O_2, welches somit eine nothwendige Uebergangsstufe bei mehreren chemischen Vorgängen in der Zelle darstellt.

Nachdem die Zelle 3 Monate geöffnet gewesen war, verband ich sie am 6. März 1894 wiederum mit den Polen desselben Calomelelementes (1,070 Volt) und zwar so, dass der Strom in der ursprünglichen Richtung ging. Um eine starke Gasbildung in der ersten Zeit zu vermeiden, wurde in die Kette ein grosser flüssiger Widerstand (ungefähr 2 000 000 Ω) eingeschaltet, dieser allmählich vermindert und nach einigen Tagen auf Null reducirt. Wie früher fanden auch diesmal häufige Druckmessungen und Strommessungen statt. Am 22. Mai wurde der Strom unterbrochen und die Zelle blieb bis zum Herbst geöffnet stehen.

Als Charakteristik der Druckänderung während jener Zeit mögen folgende Angaben dienen:

III. 6. $p = 1,83$ mm,	IV. 15. $p = 2,30$ mm,
18. $p = 1,92$ „	V. 22. $p = 2,53$ „

Es wuchs also der Druck fortwährend, und zwar sogar rascher, als das erste Mal; denn die mittlere tägliche Zunahme

1) l. c.

2) M. Traube l. c.

Digitized by Google

ist dieses Mal = 0,0090 mm, während sie damals von 0,0035 mm (im Anfange) auf 0,0060 mm (am Schlusse des Versuches) stieg. Dementsprechend war auch die Stromstärke im Voltameter dieses Mal bedeutend grösser als früher: im Durchschnitt hielt sie sich auf $i = 140$ Scth., während früher der Mittelwerth 57 Scth. nicht überstieg.

Im November wurden die Beobachtungen des Knallgasdruckes wieder aufgenommen. Es war:

XI. 13. $p = 2{,}32$ mm,
28. $p = 2{,}36$ „
XII. 8. $p = 2{,}35$ „

Wir können also annehmen, dass 6 Monate nach dem Stromöffnen ein annähernd constanter Druck sich im Apparate eingestellt hatte ($p = 2{,}34$ mm). Da nun vor 6 Monaten $p = 2{,}53$ war, muss ein Theil des Knallgases sich von neuem zu Wasser verbunden haben; dieser Theil beträgt $^1/_{14}$ der ganzen Gasmenge, also beinahe ebenso viel, wie nach dem ersten Stromöffnen. Da aber damals die Zelle 3 Monate lang geöffnet gestanden hatte, und dieses Mal 6 Monate, so liegt der Gedanke nahe, dass die Wiedervereinigung von H und O hauptsächlich in der ersten Zeit nach dem Oeffnen stattfindet, wo die Electroden noch polarisirt sind.

Das allgemeine Resultat dieses Theils der Untersuchung lässt sich in Folgendem zusammenfassen.

Im Gegensatz zu den Helmholtz'schen Angaben kann 1 Volt so viel Knallgas entwickeln, dass der Gasdruck leicht messbar wird. Doch geht dabei die Wasserzersetzung ausserordentlich langsam vor sich, sodass in meinem Versuche 16 Monate nothwendig waren, um den Druck auf 2,53 mm zu bringen. Durch diese Langsamkeit der Electrolyse muss man es erklären, dass sie von Helmholtz nicht unterhalb 1,64 Volt beobachtet wurde. Ferner ist aus der Art und Weise, wie sich der Druck mit der Zeit ändert, der Schluss zu ziehen, dass der von mir gefundene Maximaldruck (2,53 mm) viel kleiner ist als derjenige Grenzwerth, der sich nach der Helmholtz'schen Theorie bei 1 Volt im Apparate einstellen muss. Es hätten wohl aber Jahrzehnte vergehen müssen, bis dieser Grenzdruck erreicht wäre.

Digitized by Google

Dann muss noch im Auge behalten werden, dass in der Zelle gleichzeitig mit der Electrolyse auch der umgekehrte Process, die Wiedervereinigung der Gase zu Wasser, vor sich geht.

Infolge dessen wird die experimentelle Bestimmung der Grenze des Gasdruckes ausserordentlich erschwert und es ist nicht darauf zu rechnen, dass der Werth der Helmholtz'-schen Constante Aa sich auf diesem Wege ermitteln lasse.

Durch vorliegende Untersuchung wird, meines Erachtens, eine neue Thatsache festgestellt, die bisher von den Physikern nicht beachtet worden ist, nämlich die ausserordentliche Verzögerung der Electrolyse des Wassers bei kleinen electromotorischen Kräften. Denn nur dadurch können wir uns den Umstand erklären, dass in unseren Versuchen, ungeachtet des geringen Volumens des Apparates und der grossen Oberfläche der Electroden, der Knallgasdruck nur äusserst langsam mit der Zeit wuchs und die Zelle nach Verlauf von vielen Monaten ebenso weit vom Gleichgewichtszustande entfernt zu sein scheint, wie im Anfange des Versuches. Trotzdem ist die Stromstärke äusserst schwach geworden und wird dabei nicht so viel durch die Electrolyse selbst, als durch Nebenvorgänge unterhalten. Die Erscheinungen gehen so vor sich, als ob an den Electrodenflächen besondere Kräfte existiren, durch welche die freie Diffusion der Gase in der Flüssigkeit verhindert werde.

Offenbar steht diese Erscheinung in nahem Zusammenhange mit derjenigen Verzögerung der sichtbaren Electrolyse, auf welche zuerst Lippmann[1]) aufmerksam machte, der sie in starkem Grade an seinem Capillarelectrometer beobachtete. Später hat sich auch Helmholtz[2]) bei seinen Untersuchungen über die Electrolyse mit derselben Erscheinung befasst, wobei er eine besonders starke Verzögerung der Wasserzersetzung in seinen barometrischen Zellen mit negativem Drucke beobachtete. Helmholtz war es auch, der zuerst den Grund dieser Erscheinung einsah, indem er die volle Analogie derselben mit den Siedeverzügen gasfreier Flüssigkeiten betonte. „Es stehen der Entwickelung aufgelösten Gases in Gasblasen dieselben

1) Lippmann, Ann. de Chim. Phys. (5) 5. p. 494. 1875.
2) Helmholtz, Wissensch. Abh. III, p. 269.

Digitized by Google

Hindernisse entgegen, welche sich der Bildung der ersten Dampfblasen bei Siederzügen widersetzen."[1]) Diese Hindernisse sind nach **Helmholtz** in den Cohäsionskräften der Flüssigkeit, hauptsächlich aber in den Adhäsionskräften derselben an das Metall der Electroden zu suchen. Es erscheinen dadurch die die Electroden umgebenden Flüssigkeitsschichten von den Gasen übersättigt und dementsprechend die electromotorische Kraft der Polarisation, der Grundformel (1) gemäss, gesteigert.

Helmholtz glaubt sogar auf dieselben Ursachen die Verschiedenheit der electromotorichen Kraft eines Zink-Platin-Paares in der Schwefelsäure von der eines Zink-Kupfer-Paares zurückführen zu können. Man braucht nur anzunehmen, dass sich Wasserstoffblasen leichter am Platin als am Kupfer ausscheiden; dann wird das Kupfer von einer viel stärker mit Wasserstoff überladenen Flüssigkeit umgeben sein, als das Platin und also die Gegenkraft der Polarisation im ersten Falle grösser ausfallen, als in dem letzten.

In dieser Erklärungsweise ist die Entwickelung des Gases in Gasblasen mit Hindernissen verbunden, während der Uebertritt der Gase von der Electrodenoberfläche in die Flüssigkeit als ungehindert betrachtet wird. Nun ist in unserem Falle von Gasblasen keine Rede und doch steht die Verzögerung der Electrolyse, wie wir sahen, ausser Zweifel. Wir sind also gezwungen anzunehmen, dass ausser der von **Helmholtz** hervorgehobenen noch andere Ursachen vorhanden sein müssen, welche in erster Linie die Wasserzersetzung durch kleine electromotorische Kräfte verhindern, oder wenigstens verlangsamen..

Als einzig möglich erscheint mir hier die Annahme der Adsorptionskräfte der Gase aus Platin, welche Kräfte hinreichend mächtig sein müssen, um die Diffusion der Gase von den Electroden ins Innere der Flüssigkeit mehr oder weniger zu verhindern. Unter der Wirkung dieser Kräfte wird daher die Flüssigkeit in der Nähe der Electroden nicht nur keine Gasübersättigung zeigen, sondern im Gegentheil muss hier der osmotische Druck der Gase noch kleiner sein, als er nach

1) Wissensch. Abh. III, p. 269.

Digitized by Google

dem Henry'schen Gesetze sein sollte. Da ferner die Adsorptionskräfte offenbar auch bei der Gasblasenbildung thätig sind, so liegt der Gedanke nahe, dass sowohl die sichtbare Electrolyse, als auch der Unterschied oben genannter Paare durch jene Kräfte auch beeinflusst werden müssen.

Aehnliche Gedanken sprach vor kurzem Luggin[1]) aus auf Grund seiner Untersuchungen über capillar-electrische Erscheinungen. Die ausserordentlich hohen Werthe der kathodischen Polarisation des Quecksilbers, die dem Maximum seiner Capillarconstante entsprechen, bringt Luggin in unmittelbaren Zusammenhang mit der Verzögerung der Electrolyse unter diesen Bedingungen. Doch hält er die Helmholtz'sche Erklärung dieser Erscheinung für nicht genügend und neigt sich auch der Ansicht zu, die capillarelectrischen Phänomene als Folge von Adsorptionsvorgängen aufzufassen. Adsorbirende Kräfte sollen nach ihm den Wasserstoff bez. den Sauerstoff auf der Oberfläche festhalten und ungefähr dasselbe leisten, wie eine impermeable Membran.

4. Sichtbare Wasserzersetzung bei verschiedenem Drucke des Knallgases.

Nachdem ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass durch die vorangegangene Untersuchung sich die Constante Aa nicht feststellen liess, wandte ich mich zur Beobachtung von Gasblasen. Diese Methode hatte vor der anderen den Vorzug, dass hier nicht mit der Diffusion der Gase zu kämpfen war und der Versuch in verhältnissmässig kurzer Zeit ausgeführt werden konnte.

Die Ergebnisse der Helmholtz'schen Beobachtungen, die Arons'schen Versuche mit Platinspiegeln und zuletzt die oben berichtete Thatsache, dass ein Calomelelement in der gasfreien Zelle die Entwickelung von Wasserstoffblasen eine Zeit lang unterhielt, alles dies erweckte die Hoffnung, dass die Methode der Blasenbildung sogar noch kleinere Werthe für Aa, als die der Druckmessung, zu liefern im Stande sei. Ich unternahm deshalb eine neue Untersuchung, wo die Entwickelung von Wasserstoffblasen an einer spitzenförmigen

1) Luggin, Zeitschr. Phys. Chem. **16.** p. 702. 1895.

Digitized by Google

Kathode bei verschiedenem Drucke des über der Flüssigkeit stehenden Sauerstoffs beobachtet wurde.

Fig. 3 zeigt den von mir für diesen Zweck construirten Apparat. *V* ist eine Zersetzungszelle, in welche eine zur Anode dienende grosse Platinplatte von 6×4 cm² Oberfläche und ein feiner Platindraht, im Abstande von ca. 3 mm voneinander, eingeschmolzen waren. Der 0,2 mm dicke Draht ist der ganzen Länge nach, mit Ausnahme einer 2 mm langen vertical stehenden Spitze, mit Glas bedeckt; die Zelle war mit einer 25 proc. Lösung von Schwefelsäure gefüllt, deren Niveau etwa 13 mm über der Spitze stand. Mit Hülfe des Schliffs *S* ist die Zelle an eine Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe angesetzt; durch die Röhre *B* steht sie mit dem zur Entwickelung des Sauerstoffs dienenden Apparat in Verbindung. Der letztere besteht aus einem Reservoir *D*, welches mit einer Mischung gleicher Theile von CuO und $KClO_3$ gefüllt war, und aus einem Waschgefäss *C* mit einer 25 proc. Lösung Schwefelsäure; beide sind durch eine lange, mit Glaswatte gestopfte Röhre *T* verbunden, um das Fortführen der staubförmigen Mischung aus dem Reservoir *D* durch den Sauerstoffstrom zu verhindern. Die Gasabscheidung in *D* beginnt erst bei 230° und hört nach der Abkühlung vollständig auf. Spuren von Chlor im entwickelten Sauerstoff konnte ich nicht nachweisen.

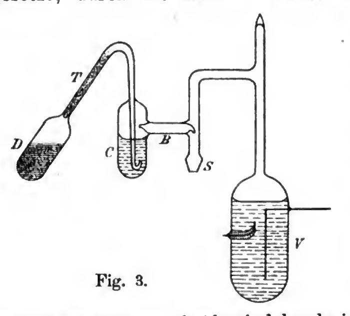


Fig. 3.

Ganz besondere Sorgfalt wurde darauf verwandt, die Platinplatte von occludirtem Wasserstoff zu befreien, zu welchem Zwecke die Zelle lange Zeit einer ähnlichen Behandlung, wie die der vorigen Untersuchung, unterworfen wurde. Nach wiederholtem Auspumpen und Füllen mit Sauerstoff wurde zuletzt im Apparate derjenige minimale Druck hergestellt, bei welchem man beobachten wollte. Um dabei sicher zu sein, dass das Gas ins Gleichgewicht gekommen war, wurde nach dem letzten

Digitized by Google

Auspumpen gewartet, bis keine weitere Druckänderung zu bemerken war. Erst dann wurde der erste Versuch angestellt und die kleinste electromotorische Kraft bestimmt, die die Wasserstoffentwickelung noch zu unterhalten im Stande war. Diesem Versuche folgte der zweite bei noch höherem Drucke, dann der dritte etc.

Zum Erzielen electromotorischer Kräfte unterhalb 1 Volt konnte ich mich nicht der Abzweigungsmethode bedienen, da durch Gebrauch grosser Widerstände der Strom abgeschwächt wurde, was die Genauigkeit der Beobachtung beeinträchtigte; bei kleineren Widerständen aber war die electromotorische Kraft des geschlossenen Elementes bedeutenden Veränderungen unterworfen. Ich habe daher eine andere Anordnung getroffen. Es wurden zwei Elemente hergestellt, das eine bestehend aus Zn und Pb in concentrirten Lösungen ihrer essigsauren Salze, mit der electromotorischen Kraft $E = 0{,}640$ Volt, das andere aus Cd und Cu in den Lösungen ihrer schwefelsauren Salze mit $EK = 0{,}745$ Volt; beide hatten unbedeutenden Widerstand und bei schwachen Strömen erlitten ihre electromotorischen Kräfte keine Veränderung.

Die stromerregende Kette setzte sich aus einem dieser Elemente zusammen und aus einem kleinen Bruchtheile von 1 Volt (weniger als 0,1), welcher durch Abzweigung von einem Daniell gebildet wurde; letzeres konnte dabei schon durch einen bedeutenden Widerstand geschlossen werden. Uebrigens wurde die electromotorische Kraft der Kette bei definitiven Messungen direct an dem Mascart'schen Electrometer durch Vergleich mit einem normalen Clark'schen Elemente gemessen.

Im Einklang mit den Helmholtz'schen Beobachtungen fand ich, dass das erste Erscheinen der Blasen bei bedeutend höherer electromotorischer Kraft, als der Minimalwerth derselben, vorkam. Sie steigen anfangs in reichlicher Menge auf, sind von sehr kleinen Dimensionen und nehmen an Zahl ab, an Grösse aber zu, sobald die Kraft sinkt; bald erscheinen sie nur noch vereinzelt, in bestimmten Zwischenräumen einander folgend, und diese Pausen verlängern sich bei weiterer Abnahme der electromotorischen Kraft bis auf 10, sogar 15 Minuten. In diesem letzten Stadium scheiden sich die

Digitized by Google

Blasen augenblicklich ab, und zwar an ein und demselben Punkte des Drahtes, auf der Grenzlinie desselben mit dem Glase.

Als Grenze der Wasserzersetzung wurde diejenige electromotorische Kraft angenommen, bei welcher die Blasen alle 15 Minuten einander folgten. Um sicher zu sein, dass die Abscheidung dabei noch wirklich unterhalten wird, wurden immer drei bis vier Blasen beobachtet. Jeden Versuch wiederholte ich am folgenden Tage und nahm das Mittel aus den Resultaten beider Beobachtungen.

Für kleinere Drucke liess sich der Grenzwerth der Wasserzersetzung sehr genau bestimmen, sodass die einzelnen Beobachtungen kaum um einige Tausendstel Volt voneinander abwichen. Dagegen war bei grösseren Drucken das Feststellen viel schwieriger; hier mag der Unterschied einzelner Bestimmungen 0,01 Volt betragen.

Bei Berechnung der Versuche nach der Helmholtz'schen Formel (1) ist zu beobachten, dass der Druck $p h$, unter welchem der Wasserstoff in Blasen an der Kathode aufsteigt, sich offenbar aus drei Theilen zusammensetzt: aus dem Drucke des über der Flüssigkeit stehenden Sauerstoffs, dem hydrostatischen Drucke der Flüssigkeit (= 13 mm Wasser) und dem Capillardrucke der kugeligen Blasenhülle, welcher $= 2\,T/r$ ist, wenn T die Capillarconstante der Flüssigkeit und r den Halbmesser der Blase bedeutet.

Was den Sauerstoff anbetrifft, so fand bei diesen Versuchen kein Entweichen desselben in Blasen auf der Platte statt; wegen der grossen Dimension der letzteren konnte dabei sein Druck keinen bedeutenden Zuwachs im Laufe des Versuches erfahren und so wurde für $p o$ der Formel (1) der über der Flüssigkeit herrschende Druck des Sauerstoffs angenommen.

Da bei kleinen Drucken des letzteren der Wasserstoffdruck hauptsächlich durch die capillare Spannung der Blase bedingt wird, war es zur genaueren Ermittelung desselben nothwendig, den Werth von r genau zu messen. Leider erwies sich diese Aufgabe als sehr schwierig, da die Blasen verschiedene Dimensionen hatten und so schnell aufstiegen, dass es unmöglich war, mittels eines Ocularmikroskops ihren

Digitized by Google

Durchmesser festzustellen. Demnach beschränkte ich mich auf eine Schätzung von r durch Vergleich mit der Dicke des Platindrahtes, auf welchem die Blasen entstanden. Für kleine Drucke betrug der Durchmesser $2r$ gewöhnlich die Hälfte der Drahtdicke, war also ca. 0,1 mm, für grössere aber erreichte er 0,5 mm; übrigens war in letzterem Falle sein Einfluss auf den Druck von Wasserstoff schon sehr gering.

In der unten stehenden Tabelle findet man die Resultate aller Versuche zusammengestellt, und zwar unter po den Druck des Sauerstoffs, unter ph den des Wasserstoffs, unter Am die minimale electromotorische Kraft der Wasserzersetzung und zuletzt unter Aa den aus der Helmholtz'schen Formel (1) berechneten Werth der Constante Aa, welche dem Drucke von $po = ph = 76$ cm Quecksilber entspricht.

po	ph	Am	Aa
1/43,5 mm	25,0 mm	0,640 V.	0,748 V.
26/43,5	25,0	0,653	0,741
13,5	26,0	0,690	0,758
133,0	138,0	0,779	0,811
696,0	701,5	0,830	0,832

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die geringste electromotorische Kraft, bei der noch die Entwickelung von Gasblasen beobachtet wurde, kaum 0,640 Volt erreichte, was unter den niedrigsten Drucken beider Gase stattfindet. Leider konnte der Druck von H nicht unter 25 mm herabgesetzt werden, da er hier, wie gesagt, fast ausschliesslich durch den Capillardruck bedingt war; mit Druckzunahme beider Gase wächst auch die entsprechende electromotorische Kraft und bei $p = 700$ erreicht sie schon 0,830 Volt.

Ferner ergiebt sich, dass die aus Versuchen bei verschiedenen Drucken berechneten Werthe von Aa, welche der Theorie gemäss einander gleich sein müssen, diese Bedingung bei weitem nicht erfüllen, sondern mit wachsendem Druck auch bedeutend zunehmen. Obgleich das Feststellen der minimalen Kraft aus Versuchen mit grossen Drucken sehr schwierig und unsicher war, beträgt doch der Unterschied extremer Werthe von Aa eine solche Grösse (0,091 Volt), welche die Grenze der möglichen Fehler beträchtlich überschreitet.

Digitized by Google

Wir müssen also den Schluss ziehen, dass die gewonnenen Resultate mit der Theorie nicht im Einklange sind. Der Grund dafür ist, meines Erachtens, in den Adsorptionserscheinungen des Wasserstoffs an das Platin zu suchen. Nehmen wir an, dass die adsorbirende Kraft mit der Gasdichtigkeit zunimmt, so wird ihr hemmender Einfluss auf die Wasserzersetzung mit dem Drucke wachsen müssen, wie es bei meinen Beobachtungen auch wirklich der Fall war.

Im Zusammenhange damit steht wahrscheinlich noch eine andere Erscheinung, die ich dabei stets beobachtete. Es dauert nämlich die Bildung der Blasen bei kleinen Drucken ungehindert fort, sobald nur die im Kreise thätige electromotorische Kraft den Grenzwerth derselben ein wenig übertrifft. Sogar 20 Stunden nach dem Stromschlusse wurde eine solche Blasenbildung, wenn auch schon bedeutend abgeschwächt, wahrgenommen. Bei grossen Drucken dagegen lässt die anfangs reichliche Gasabscheidung allmählich nach und hört bald vollständig auf. Man braucht aber nur den Strom auf 20—30 Min. zu unterbrechen, um bei dem neuen Schlusse die Blasenbildung, wenn auch nur auf kurze Zeit, wieder hervorzurufen; dieses Spiel kann beliebig oft und immer mit demselben Erfolge wiederholt werden.

Das Vorstehende lässt erkennen, dass wir zur Berechnung des wahrscheinlichen Werthes der Helmholtz'schen Constante Aa nur die Versuche mit kleinen Drucken benutzen müssen. Nimmt man demnach das Mittel aus den zwei ersten Beobachtungen, so erhält man

$$Aa = 0{,}745 \text{ Volt.}$$

Daraus lässt sich ferner der osmotische Druck des dissociirten Knallgases p und seine Menge q in 1 ccm berechnen. Man findet:

$$p = 0{,}32 \,.\, 10^{-14} \text{ mm} = p\,a \,.\, 4{,}2 \,.\, 10^{-18}, \quad q = 2{,}27 \,.\, 10^{-20} \text{ g/cm}^3$$

statt der von Helmholtz gefundenen Werthe:

$$p = p_a \,.\, 10^{-42}, \quad q = 5{,}4 \,.\, 10^{-16} \text{ g/cm}^3.$$

Endlich kann man aus diesen Daten, nach dem Vorgange von Guillaume, oder noch einfacher mit Hülfe der bekannten Anzahl Gasmolecüle in 1 ccm unter normalen Bedingungen, die Anzahl der dissociirten Molecüle des Wassers in 1 ccm

Digitized by Google

finden. Sie berechnet sich zu 30 Molecülen, welche Zahl offenbar noch immer zu gering ist, um irgend welchen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht des Systems auszuüben. Der von uns gefundene Werth für Δa ist also immer noch zu gross.

Zu den beschriebenen Versuchen habe ich noch Folgendes zu bemerken. Im Anfange derselben war die als Kathode gebrauchte Platinspitze ganz blank, im Fortgange der Versuche aber verlor sie ihren Glanz, wurde braun und zuletzt schwarz: sie hatte sich offenbar mit Platinmoor bedeckt, was durch die spätere Untersuchung auch bestätigt wurde.

Wie könnte aber das Platin in die Lösung kommen? Es war am einfachsten vorauszusetzen, dass der Sauerstoff, welcher aus dem Gemisch von CuO und $KClO_3$ entwickelt wurde, in sehr geringer Menge Chlor enthielt, durch welches das Platin angegriffen wurde[1]).

Wenn aber wirklich bei diesen Versuchen die Spitze sich mit Platinschwarz allmählich bedeckte, so waren dieselben nicht unter gleichen Bedingungen angestellt, und es lag die Vermuthung nahe, dass die mangelhafte Uebereinstimmung mit der Theorie eben in diesem Umstande zu suchen sei. Um diese Frage zu entscheiden, unternahm ich nun eine neue Untersuchung, wo die Möglichkeit der Chlorentwickelung dadurch ausgeschlossen war, dass in der Waschflasche *C* des Apparates jetzt eine starke Lösung von KHO statt H_2SO_4 sich befand; dem entsprechend blieb die Kathodenspitze nach Beendigung der Versuche ebenso blank, wie zuvor. Diese Versuche wurden mit besonderer Sorgfalt durchgeführt: für die Grenze der Wasserzersetzung wurde 20—25 Min. auf Blasen gewartet, und wenigstens 3 Blasen beobachtet.

Die Feststellung dieser Grenze für kleine Drucke geschah mit derselben Genauigkeit, wie in der ersten Versuchsreihe; für grössere Drucke aber war sie dadurch sehr erschwert, dass die Blasen an dem Drahte festhielten und auch durch Erschütterung davon sich nicht lostrennen liessen. Andererseits

1) Eine wie winzige Menge von Platinchlorid nöthig war, um die Schwärzung der Spitze herbeizuführen, kann man daraus ersehen, dass dieselbe in einer Lösung von H_2SO_4, welche auf 180 ccm einen Tropfen 1 proc. Lösung Platinchlorid enthielt, schon in wenigen Minuten ganz geschwärzt erschien.

Digitized by Google

traten hier die Verzögerungsphänomene sehr stark hervor: nach wenigen Blasen hörte die Electrolyse bald vollständig auf; es war daher unmöglich, ein nennenswerthes Herabsetzen des Grenzwerthes Am zu erreichen.

Die gewonnenen Resultate findet man in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

p_0	p_h	Am	Aa
3/43,5 mm	25 mm	0,664 V.	0,765 V.
5,0	23	0,688	0,764
93,0	111	0,770	0,807
0,2 [1]	731	0,880	0,932
725,0	731	0,995	0,996

Der Vergleich dieser Tabelle mit der vorangehenden lehrt uns, dass die Werthe von Am, und also auch die von Aa, für das blanke Platin grösser sind als für das platinirte; der Unterschied ist übrigens unbedeutend bei kleinem Drucke, nimmt aber mit dem Drucke zu und erreicht schon bei 700 mm den Werth von 0,164 Volt. Daraus ist zu schliessen, dass dieselben Urschen, welche die Abscheidung von Gasblasen auf dem Platinschwarz verzögern, ihren Einfluss in noch höherem Grade auf Electroden aus blankem Platin ausüben. Es eignen sich daher die mit dem letzteren gewonnenen Resultate zur Berechnung der Constante Aa noch weniger als diejenigen mit dem platinirten Platin.

Zum Schluss sollen hier noch einige Versuche Erwähnung finden, die ich angestellt habe, um die Möglichkeit der sichtbaren Wasserzersetzung durch ein Daniell unter gewöhnlichen Bedingungen ausser Zweifel zu setzen.

Es wurden als Anode Platinplatten von 3×6 bez. 4×6 cm^2 Oberfläche verwandt, als Kathode aber eine der drei folgenden Spitzen:

1) Dieser Versuch wurde so ausgeführt, dass der in der Zelle vorhanden gewesene Sauerstoff ausgepumpt wurde, und dann so lange abgewartet, bis sich im Apparate ein constanter Druck eingestellt hatte. Dieser war $p_0 = 0,2$ mm. Sodann wurde Sauerstoff bis 725 mm Druck entwickelt und sofort die zur Zersetzung nöthige electromotorische Kraft bestimmt. Da während dieser Zeit der Sauerstoff sicherlich noch nicht zur Anodenplatte gelangen konnte (durch eine Flüssigkeitsschicht von 20 mm), so nahm ich bei Berechnung von Aa für p_0 den Werth 0,2 mm.

Digitized by Google

Nr. 1 ein Draht von 3 mm Länge und 0,03 mm Dicke,
Nr. 2 „ „ „ 5 „ „ „ 0,1 „ „
Nr. 3 „ „ „ 10 „ „ „ 0,3 „ „

Beide Electroden befanden sich in einem Glasbecher mit 20 proc. Schwefelsäurelösung im Abstande einiger Millimeter voneinander. Als Stromquelle diente immer ein Daniell'sches Element mit E. K. = 1,09 Volt.

Kein äusserer Widerstand wurde in den Stromkreis eingeschaltet. Es wurden folgende Resultate gewonnen:

1. Bei Anwendung einer noch nicht im Gebrauche gewesenen Platte machte sich an allen drei Spitzen eine reichliche Wasserstoffentwickelung bemerkbar, welche aber mit der Zeit schwächer ward und bald vollständig aufhörte, aber wieder zum Vorschein kam, sobald der Strom nach Unterbrechung von 20—30 Min. wieder geschlossen wurde; doch war die Blasenbildung auch jetzt nur von kurzer Dauer. Dieser Versuch lässt sich jedoch mit gleichem Erfolge beliebig oft wiederholen.

2. Eine Steigerung der Temperatur verstärkt die Blasenbildung, und bei Temperaturen über 60° scheint dieselbe ungehindert vor sich zu gehen, ohne eine merkliche Abschwächung mit der Zeit zu erfahren.

3. Wird der Strom, nach dem vollständigen Aufhören der Gasabscheidung, umgekehrt, so beobachtet man auf der kleinsten Spitze *№ 1* eine reichliche Bildung sehr kleiner Sauerstoffbläschen, die aber nur einige Minuten dauert. Kehrt man jetzt den Strom wieder um, so erscheinen auf der Spitze die Wasserstoffbläschen aufs Neue, welche bei erneuter Umkehrung durch die des Sauerstoffs ersetzt werden etc. Diese Aufeinanderfolge der Blasen O und H kann man beliebig lange beobachten, indem man den Strom im Kreise von Zeit zu Zeit umkehrt.

Hier wird also die zuerst von Arons beobachtete Erscheinung bestätigt, durch welche, meines Erachtens, ein unanfechtbarer Beweis für die sichtbare Electrolyse des Wassers bei 1 Daniell erbracht wird. Doch lässt sich, wie wir jetzt sehen, die Erscheinung schon unter gewöhnlichen Bedingungen beobachten, ohne besonderer Versuchsanordnungen, wie bei Arons, zu bedürfen.

Digitized by Google

4. Ein $^1/_2$ mm dicker und 80 cm langer Platindraht wurde durch einen starken electrischen Strom im Laufe von zwei Stunden bis zur hellen Rothgluth erhitzt, nach Abkühlung zu einer Spirale gewunden und sofort im Voltameter als Anode gebraucht. Unmittelbar nach Stromschluss erschienen auf der Spitze *№ 1* kleine Bläschen von Wasserstoff, während an den beiden anderen Spitzen solche ausblieben; hier erschienen sie jedoch ebenfalls, sobald der Strom einige Minuten lang in entgegengesetzter Richtung geleitet wurde. Da der Draht nach der mit ihm vorgenommenen Behandlung sicherlich keinen Wasserstoff enthalten konnte, muss dieser Versuch auch als ein Beweis für die sichtbare Wasserzersetzung gelten.

5. Endlich untersuchte ich noch zwei Platinplatten, eine blanke und eine platinirte, an denen zuvor eine reichliche Sauerstoffentwickelung binnen 10 Tagen unterhalten worden war. Unmittelbar nachher als Anoden gebraucht, ergaben beide Platten an keiner der drei Spitzen eine sichtbare Bildung von Wasserstoffblasen, während bei umgekehrter Stromrichtung eine sehr reichliche Entwickelung von Sauerstoffblasen beobachtet wurde, welche stundenlang ohne merkliche Abschwächung fortdauerte. Nach zwei Tagen jedoch konnte man an der Spitze *№ 1* eine schwache und kurzdauernde Wasserstoffentwickelung constatiren, noch später beobachtete man dieselbe auch auf den beiden anderen Spitzen. Diese mit Sauerstoff polarisirte Platte unterschied sich also im Verlaufe der Zeit von einer gewöhnlichen nur dadurch, dass an ihr die Blasenbildung von Sauerstoff reichlicher und andauernder war, als die des Wasserstoffs; nach einigen Wochen verlor sie jedoch auch diese Eigenschaft. Was die platinirte Platte anbetrifft, so hat sie sich noch viel stärker mit Sauerstoff gesättigt, infolge dessen die ersten Spuren der Wasserstoffentwickelung an der Spitze *№ 1* erst am sechsten Tage nach der Sättigung beobachtet wurden. Mit der Zeit nahm ihre Fähigkeit, die Wasserstoffentwickelung abzuschwächen, nur wenig ab, und sogar nach vielen Monaten liess sich ein Unterschied zu Gunsten des Sauerstoffs noch immer deutlich erkennen. Dies steht offenbar im Zusammenhang mit der Fähigkeit des Platinmoors, den Sauerstoff in beträchtlicher Menge zu occludiren und unbegrenzte Zeit nachher zu behalten.

Digitized by Google

Ganz ähnliches Verhalten wie diese platinirte Platte zeigte die von Arons; es findet also jetzt unsere oben gegebene Erklärung seiner Versuche vollkommene Bestätigung.

Ich glaube, dass die vorliegenden Versuche keinen Zweifel mehr daran lassen, dass die sichtbare Wasserzersetzung unter gewöhnlichen Bedingungen schon durch 1 Volt hervorgerufen werden kann. Das baldige Aufhören der Gasbildung hat seinen Grund nicht in der Erschöpfung der Vorräthe an occludirtem Wasserstoff, sondern vielmehr in den Adsorptionsphänomen der Gase an das Platin, welche leider bis jetzt noch wenig studirt sind.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Es ist durch Versuche mit dem ringförmigen Apparat *O* der directe Beweis erbracht, dass die Electrolyse des Wassers bei beliebig kleinen electromotorischen Kräften stattfindet.

2. Im Gegensatze zu den Helmholtz'schen Versuchen finde ich, dass schon ein Volt durch Electrolyse des Wassers Knallgas von leicht messbarem Drucke entwickelt.

So wurde in einem Versuche, welcher 16 Monate lang dauerte, Knallgas bis zum Drucke von 2,53 mm durch ein Calomelelement (1,072 V.) entwickelt, und es liess sich aus der Druckzunahme schliessen, dass dieser noch lange nicht der Grenzdruck war.

3. Aus diesem Ergebnisse wird gefolgert, dass der unsichtbaren Electrolyse bei kleinen electromotorischen Kräften Hindernisse entgegenstehen müssen, ähnlich denen, die auch die Verzögerung der sichtbaren Electrolyse zur Folge haben. Es müssen von der Oberfläche der Electroden Kräfte ausgehen, welche die ausgeschiedenen Gase festhalten und so ihre Diffusion ins Innere der Flüssigkeit verhindern, das sind Adsorptionskräfte der Gase an das Platin und andere Metalle.

4. Die bei verschiedenem Drucke des Sauerstoffs beobachtete sichtbare Electrolyse (Aufsteigen von Wasserstoffblasen) führt zu den Resultaten, die mit der Helmholtz'schen Theorie quantitativ nicht übereinstimmen; der Grund dafür ist wieder in den Hindernissen zu suchen, welche der Electrolyse entgegenwirken und mit wachsendem Drucke viel schneller wachsen. als dieser Druck selbst.

Digitized by Google

5. Diese Versuche lassen jedoch, bei geringen Drucken angestellt, für die Constante $A\,a$ der Helmholtz'schen Grundformel (1) einen viel kleineren Werth finden, als alle anderen Beobachtungsmethoden, nämlich den Werth

$$A\,a = 0{,}745 \text{ Volt.}$$

6. Aus diesem Werthe ergeben sich die Dissociationsconstante q des Wassers und der osmotische Druck p des dissociirten Knallgases zu

$$q = 2{,}27 \,.\, 10^{-20} \text{ g/cm}^3,\ p = p\,a \,.\, 4{,}2 \,.\, 10^{-18}.$$

Doch sind diese Grössen noch immer zu klein, sodass der gefundene Werth von $A\,a$ noch immer zu gross sein dürfte.

7. Die bei gewöhnlichen Versuchsbedingungen leicht beobachtete Wasserstoffentwickelung durch 1 Daniell wird, wenigstens theilweise, durch wirkliche Electrolyse des Wassers bewirkt. Das bald auftretende Aufhören derselben hat seinen Grund nicht darin, dass die Vorräthe an occludirtem Wasserstoff erschöpft sind, sondern vielmehr in der Verzögerung der Electrolyse durch Adsorptionskräfte der Gase an das Platin.

Moskau, 16. April 1896.

Digitized by Google

2. *Ueber den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Condensatorentladungen; von Ignatz Klemenčič.*

(Aus den Sitzungsber. der k. Akad. der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CIV. Abth. II. am 4. Juli 1896.)

Die ersten Messungen des Energieverbrauches bei der Magnetisirung hat bekanntlich Warburg im Vereine mit König[1]) angestellt. Warburg zeigte zugleich, wie durch die Erscheinung der Hysteresis Energieverluste bedingt sind und lehrte auch, wie sich aus den bei langsamer cyklischer Magnetisirung aufgenommenen Curven, den sogenannten Hysteresisschleifen, diese Verluste berechnen lassen. Nach ihm beschäftigte sich Tanakadatè[2]) mit dieser Frage und in neuerer Zeit ist sie hauptsächlich von Electrotechnikern, wie J. und B. Hopkinson, Evershed und Vignoles, Ayrton und Sumpner[3]) untersucht worden.

Der Energieverbrauch bei der Magnetisirung in einem Wechselfelde ist zum Theile eine Folge der Hysteresis, zum Theile eine Wirkung der Foucault'schen Ströme. Durch eine entsprechende Verkleinerung gewisser Dimensionen des Versuchsobjectes kann man den zweiten Theil beinahe ganz unterdrücken. Die Messungen der oben angeführten Beobachter hatten auch vornehmlich den Zweck, zu constatiren, ob die bei schnellen Feldwechseln gefundenen Hysteresisverluste mit den aus den Hysteresisschleifen berechneten übereinstimmen. Es wurde so ziemlich allgemein beobachtet, dass dies bis auf einige Procente zutrifft.

Die Zahl der Feldwechsel betrug in den untersuchten Fällen circa hundert. Weiter ist man bisher noch nicht gegangen. Beim gegenwärtigen Stande der Wechselstromtechnik haben auch Messungen bei höherer Wechselzahl keine rechte praktische Bedeutung. Mit Rücksicht auf gewisse theoretische

---

1) Warburg u. König, Wied. Ann. **20.** p. 814. 1883.

2) Tanakadatè, Phil. Mag. **28.** p. 207. 1889.

3) Vgl. H. du Bois, Magnetische Kreise, deren Theorie und Anwendung p. 240.

Digitized by Google

Fragen ist es jedoch sicher wünschenswerth, den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch noch raschere Schwingungen zu studiren, als es jene sind, die uns die gewöhnlichen Wechselstrommaschinen liefern; und zwar wird es sich empfehlen, in diesem Falle das Augenmerk nicht nur auf die Hysteresisverluste, sondern auch auf den Energieverbrauch infolge der Foucault'schen Ströme zu richten.

Wenn man nun solche Untersuchungen bei Feldwechseln, welche nach einigen Tausend pro Secunde zählen, anstellen will, dann muss man auf die Anwendung einer gewöhnlichen Wechselstrommaschine verzichten und es empfiehlt sich, in diesem Falle zu oscillatorischen Condensatorentladungen zu greifen, welche ja auch rasch wechselnde Magnetfelder, allerdings von abnehmender Intensität liefern.

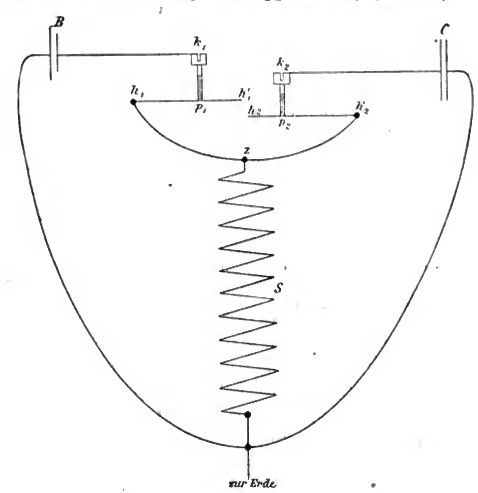
Nachfolgend wird ein Verfahren beschrieben, welches den Zweck hat, den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Condensatorentladungen zu messen. Die angeführten Beobachtungsresultate können nur als vorläufige betrachtet werden, da mit den hier benutzten Apparaten eine sehr exacte Bestimmung dieses Verbrauches noch nicht gut möglich ist. Immerhin aber soll durch die mitgetheilten Zahlen die Brauchbarkeit des Verfahrens dargethan werden.

Das Wesen der Methode besteht in Folgendem. Entladet man einen Condensator durch eine Spirale von grossem Selbstinductionscoefficienten und kleinem Widerstande, so geht die Entladung oscillatorisch vor sich; die Dauer der Oscillation ist bekanntlich bestimmt durch die Capacität des Condensators und durch den Selbstinductionscoefficienten der Spirale. Die Schwingungen sind gedämpft, hauptsächlich infolge der Energieabsorption durch den Widerstand der Spirale. Legt man jedoch in das Innere der Spirale einen Eisendraht, so wird die Dämpfung durch den Energieverbrauch bei der Magnetisirung vergrössert. Aus den in beiden Fällen beobachteten Dämpfungsverhältnissen lässt sich der durch die Magnetisirung bedingte Energieaufwand angenähert berechnen, wenn man die Capacität des Condensators und das bei einer Maximalladung vorhandene Potential kennt.

Zur Aufnahme und Untersuchung der Schwingungscurven, bez. der Ladungsmaxima eines Condensators diente eine Vor-

Digitized by Google

richtung, welche von Hiecke[1]) ersonnen und beschrieben wurde. Es ist dies ein Apparat, bei dem ein fallendes Gewicht zwei Contacte rasch, doch mit genau messbarer Zwischenzeit öffnet; ähnlich wie dies auch beim Pendelmyographium von v. Helmholtz geschieht. Dieser Apparat, den ich fortan mit dem Namen „Fallapparat" bezeichnen will, eignet sich vortrefflich zur Untersuchung von oscillatorischen Condensatorentladungen, wovon die interessanten Beobachtungen Hiecke's (l. c.) einen deutlichen Beweis liefern. Daselbst ist auch eine ausführliche Beschreibung des Apparates gegeben.[2])



Zur Theorie der Versuche.

Zunächst soll eine kurze Erläuterung über die Schaltungs- und Beobachtungsweise mit dem Fallapparat gegeben werden. Die beiden Hebel $h_1 h_1'$ und $h_2 h_2'$ (Figur), welche gegen die Stifte k_1 und k_2 drücken, bilden bei p_1 und p_2 die Contacte

1) Diese Sitzungsber. **96.** p. 134. 1887.

2) Der hier benutzte Apparat wurde mit einigen Abänderungen im k. k. technologischen Gewerbemuseum neu angefertigt.

Digitized by Google

welche durch ein fallendes Gewicht, das an die Enden h_1' und h_2 der beiden Hebel aufschlägt, geöffnet werden. Contact p_2 ist fest, p_1 mittels einer Mikrometerschraube in verticaler Richtung verschiebbar. B ist eine galvanische Batterie, C ein Condensator und S eine lange Drahtspirale. Von dem einen Pol der Batterie geht eine Leitung zum Stift k_1, von da durch den Contact und Hebel zu h_1, von da zu h_2', welcher Punkt wieder über p_2 und k_2 mit der einen Belegung des Condensators in Verbindung steht. An einer Stelle der Verbindung zwischen den beiden Contacthebeln, und zwar bei z, ist das eine Ende der Spirale angehängt; das zweite ist mit dem zweiten Pole der Batterie und mit der zweiten Condensatorbelegung leitend verbunden und zur Erde abgeleitet. Sind beide Contacte geschlossen, so fliesst ein Strom von der Batterie durch den Contact p_1 und durch die Spirale S zurück zur Batterie. Der Condensator ladet sich zum Potential, welches beim Punkte z herrscht. Sobald p_1 aufgemacht wird, beginnt die Entladung des Condensators und sie dauert so lange, bis der Contact bei p_2 geöffnet wird. Nach dem Oeffnen von p_2 verbleibt im Condensator ein Ladungsrest, der leicht bestimmt werden kann, indem man den Condensator durch ein Galvanometer entladet. Durch Verschieben des Contacts p_1 nach aufwärts wird die Zeit, während der sich der Condensator entladen kann, successive von 0 an vergrössert. — Untersucht man die jeweiligen Ladungsreste, so bekommt man eine genaue Kenntniss des Entladungsvorganges.

Die Formel für die Entladung eines Condensators (von der Capacität C, durch eine Spirale mit dem Selbstinductionscoefficienten S und dem Widerstande R) haben bekanntlich schon Lord Kelvin und Kirchhoff aufgestellt. Es gilt für den Verlauf der Entladung die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 Q}{d t^2} + \frac{R}{S}\frac{d Q}{d t} + \frac{1}{C S} Q = 0, \tag{1}$$

wo Q die zur Zeit t im Condensator enthaltene Electricitätsmenge bedeutet. Zur Zeit $t = 0$ wird die Spirale von einem Strom durchflossen; es sind daher die Anfangsbedingungen [1])

1) Vgl. Hiecke, l. c.

Digitized by Google

(2) $$t = 0; \quad Q = Q_0; \quad \frac{dQ}{dt} = -\frac{Q_0}{CR},$$

woraus sich die Lösung

(3) $$Q = Q_0 e^{-\frac{\lambda t}{T}} \left[\cos\frac{\pi t}{T} + \frac{1}{\pi}\left(\lambda - \frac{T}{CR}\right)\sin\frac{\pi t}{T}\right]$$

für die oscillatorische Entladung ergiebt.

Dabei ist bekanntlich

(4) $$T = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{1}{CS} - \frac{R^2}{4S^2}}} \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{R}{2S}T.$$

Schon Hiecke hat auf den Vortheil der hier geübten Schaltungsweise aufmerksam gemacht, der darin liegt, dass beim Oeffnen des Contacts p_1 kein Funke auftreten kann, weil der Batteriestrom im ersten Moment mit unverminderter Stärke in die Condensatorentladung übergeht. Eine zweite Eigenthümlichkeit besteht darin, dass die Entladungscurve mit ihrem Wendepunkt einsetzt, wie man sich leicht überzeugt, wenn man die Anfangsbedingungen in die Differentialgleichung einsetzt. — Es ist dann

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} = 0.$$

Die erste Maximalladung wird daher bei schwacher Dämpfung bedeutend grösser ausfallen, als die Anfangsladung. Dass es so sein muss, folgt übrigens auch aus folgender Ueberlegung. Im Momente des Oeffnens des Contactes p_1, also zu Beginn der Entladung, sitzt ein Theil der Energie im Condensator als Ladung; dieser Theil ist gleich $\frac{1}{2} V_0 Q_0$, wenn wir mit V_0 das Anfangspotential bezeichnen. Ein zweiter Theil der Energie ist in der Spirale als Strom vorhanden, dieser ist gleich $\frac{1}{2} S J_0^2$, wo J_0 die Anfangsstromstärke bedeutet. Im Verlaufe einer gewissen Zeit nach Beginn der Entladung ist die Spirale stromlos; da nur bei geringer Dämpfung, wie sie hier vorausgesetzt wird, nicht die ganze Energie durch die Widerstände oder andere Factoren absorbirt worden sein kann, so muss sie sich jetzt als Ladung des Condensators zeigen. Weil aber gewöhnlich der zweite Theil den ersten bedeutend überragt, so wird beim ersten Maximum

Digitized by Google

das Ladungspotential bedeutend grösser sein, als zu Beginn der Entladung.[1])

Zur Zeit der Ladungsmaxima sitzt also die ganze Energie im Condensator, da die Leitung stromlos ist. Bezeichnen wir die den Maximis entsprechenden Potentiale mit V_1, V_2, V_3 etc., so sind die entsprechenden Energiequanta bez.

$$\tfrac{1}{2} V_1^2 C; \quad \tfrac{1}{2} V_2^2 C; \quad \tfrac{1}{2} V_3^2 C \text{ etc.}$$

---

1) Das erste Maximum tritt ein zur Zeit

$$\vartheta = \frac{T}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi T}{\lambda T - (\pi^2 + \lambda^2) C R}. \tag{5}$$

Setzen wir

$$\sigma = \frac{\pi T}{\lambda T - (\pi^2 + \lambda^2) C R}$$

und bezeichnen die erste Maximalladung mit Q_μ, so ist

$$Q_\mu = - Q_0 e^{-\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg} \sigma} \left[\frac{\pi + \left(\lambda - \frac{T}{C R}\right) \sigma}{\pi \sqrt{1 + \sigma^2}} \right]. \tag{6}$$

Bei geringerer Dämpfung kann man übrigens auch mit genügender Genauigkeit

$$Q_\mu = - Q_0 e^{-\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg} \sigma} \cdot \frac{T}{\pi C R}$$

schreiben.

Das erste Maximum ist also entgegengesetzt der Anfangsladung und umso grösser, je grösser die Schwingungsdauer und je kleiner die Capacität und der Widerstand.

In einem concreten Beispiel war

$C = 2$ Mf.; $R = 3{,}1\ \Omega$; $\lambda = 0{,}1035$; $T = 0{,}000492$ Sec.

Daraus berechnet sich

$$Q_\mu = - 23{,}95\ Q_0.$$

Die Beobachtung ergab

$$Q_\mu = - 23{,}7\ Q_0.$$

Bezeichnen wir das Ladungspotential des ersten Maximums mit V_1, so muss für diesen Moment, wo die Spirale stromlos ist, folgende Relation gelten

$$\tfrac{1}{2} V_0^2 C + \tfrac{1}{2} S J_0^2 = \tfrac{1}{2} V_1^2 C + A,$$

wo A die in der Zeit vom Beginn der Entladung bis zum ersten Maximum absorbirte Energie darstellt.

In einem speciellen Falle war $C = 2$ Mf., $V_0 = 8{,}3$ Volt, $J_0 = 2{,}7$ Amp. — Die Beobachtung ergab $V_1 = 198$ Volt. Für $A = 0$ hätte man $V_1 = 214$ Volt beobachten müssen.

Digitized by Google

Der Verbrauch an Energie W vom ersten Maximum bis zum dritten ist also

$$W = \tfrac{1}{2} C (V_1^2 - V_3^2),$$

und zwar direct in Erg. ausgedrückt, wenn man das Potential und die Capacität in absoluten Einheiten misst. Bezeichnen wir mit k das Dämpfungsverhältniss, also

$$k = \frac{V_1}{V_3}, \tag{7}$$

so ist auch

$$W = \tfrac{1}{2} C V_1^2 \left(\frac{k^2 - 1}{k}\right). \tag{8}$$

Befindet sich in der Spirale kein Eisendraht oder irgend ein anderer Leiter, so wird diese Energie lediglich durch die Widerstände der Leitung absorbirt, wenn wir von der sehr kleinen electromagnetischen Ausstrahlung absehen.

Legen wir nun in die Spirale einen Eisendraht, so wird ein Theil der electrischen Energie bei der Magnetisirung verbraucht. Diesen Antheil wollen wir mit W_m bezeichnen, während der durch die Widerstände bedingte Verlust W_w heissen soll. Es ist also

$$W = W_w + W_m.$$

Sind die entsprechenden Potentiale im Falle des eingelegten Eisendrahtes V'_1, bez. V'_3, so ist

$$W_w + W_m = \tfrac{1}{2} C (V_1'^2 - V_3'^2).$$

Aus dieser Summe lässt sich W_m nur angenähert berechnen. Es sei W_m klein gegen W_w, dann wollen wir annehmen, der Energieverbrauch gehe so vor sich, dass zuerst W_w und dann erst W_m consumirt wird. Unter diesen Umständen bekommen wir für W_m einen Werth, der sicher etwas zu klein ist. Wir erhalten [1]) so

$$W_m = \tfrac{1}{2} C \left(\frac{V_1'^2}{k^2} - V_3'^2\right). \tag{9}$$

1) Die Schwingungen des Condensators sind gedämpfte Pendelschwingungen, so lange der Selbstinductionscoefficient eine constante Grösse ist. Sobald jedoch in die Spirale ein magnetisirbarer Draht gelegt wird, ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt, die Schwingungen werden deformirt. Die Berechnung der Schwingungen in diesem Falle, so-

Digitized by Google

Vom 1. bis zum 3. Ladungsmaximum würde der Eisendraht gerade einen vollen Magnetisirungscyclus durchmachen, falls die Schwingungen nicht gedämpft wären. Nimmt man jedoch die Anfangsstromstärke entsprechend hoch und gibt der Spirale sehr viele Windungen pro Längeneinheit, sodass die erzeugten Maximalfeldstärken gross ausfallen, dann hat es auf den durch die Hysteresis verbrauchten Theil der Energie keinen Einfluss, wenn auch der Cyclus bezüglich der Feldstärken nicht vollkommen geschlossen ist.

Die Apparate und die Versuchsanordnung.

In ähnlicher Weise, wie bei dem von Hiecke beschriebenen Apparate, waren auch hier zwei Hilfsvorrichtungen angebracht; eine um den Batteriestrom gleichzeitig mit dem Loslassen des Gewichtes zu schliessen [1]), und eine zweite, welche den Condensator gleich nach dem Oeffnen des Contactes p_2 mit einem Galvanometer in leitende Verbindung setzte. Aus den bei der Entladung beobachteten Galvanometerausschlägen konnte das Ladungspotential leicht bestimmt werden, indem man ganz einfach zum Vergleiche den Condensator mit einer Kette von bekannter electromotorischer Kraft lud und direct durch das Galvanometer entlud.

Die Schraube, mittels welcher der Contact p_1 in verticaler Richtung verschoben wird, hat eine Ganghöhe von 0,692 mm,

---

wie die exacte Berechnung von W_m würde wahrscheinlich auf grosse Schwierigkeiten stossen, da die Stromstärke und Magnetisirungsintensität in keiner einfachen Weise zusammenhängen. Ich habe daher nur sehr dünne Drähte angewendet, welche die Schwingungen beinahe gar nicht deformirten. In der Formel (9) ist k eigentlich nicht identisch mit dem k der Formel (7), da durch das Einlegen des Drahtes die Schwingungsdauer, bez. der Coefficient der Selbstinduction vergrössert wird. Dieser Umstand, dass ich k, wie es sich ohne eingelegten Draht ergiebt, zur Berechnung von W_m verwendet habe, bedingt ebenfalls einen zu kleinen Werth für diese Grösse. Eine durch diesen, sowie den schon oben angeführten Umstand bedingte Correctur habe ich vorläufig nicht angebracht, da eine solche den qualitativen Charakter des Resultates nicht wesentlich beeinflusst.

1) Da die Ströme ziemlich stark gehalten wurden, so durften sie die Spirale nicht längere Zeit durchfliessen, ohne sie beträchtlich zu erwärmen. In diesem Falle geschah der Stromschluss ungefähr $^1/_2$ Sec. vor dem Oeffnen des Contacts p_1.

Digitized by Google

die Trommel ist in 100 Theile getheilt. Der Werth einer Trommelumdrehung im Zeitmaass wurde mittels eines Condensators von bekannter Capacität und eines grossen Widerstandes (ohne Selbstinduction), durch welchen sich der Condensator nur aperiodisch entladen konnte, bestimmt. Gleichzeitig konnte dieser Werth auch aus der Fallhöhe (ungefähr 1 m) berechnet werden. Für die ersten zehn Trommelumdrehungen vom Anfangspunkte an (wo nämlich die beiden Contacte gleichzeitig geöffnet wurden, nahe bei Theilstrich 11) ergab die Beobachtung einen Werth

$$= 0{,}001644,$$

daher im Mittel für eine Trommelumdrehung

$$= 0{,}0001644$$

$$\text{Berechnet} = 0{,}0001614 \text{ Sec.}$$

Die beiden Zahlen sind in guter Uebereinstimmung, wenn man bedenkt, dass die zweite Zahl etwas kleiner ausfallen muss, da bei der Berechnung auf den Luftwiderstand und die Reibung längs des Führungsdrahtes, an welchem das Gewicht fiel, keine Rücksicht genommen wurde.

Die Condensatoren waren Glimmcondensatoren; es standen zwei Stücke in Verwendung, je 1 Mf. Capacität.

Die Entladungsspiralen hatten ganz bestimmten Bedingungen zu genügen und mussten dementsprechend hergestellt werden. Sie mussten erstens ziemlich lang sein, weil sie zugleich als Magnetisirungsrolle dienten, sodann mussten sie zweitens eine grosse Zahl von Windungen pro Längeneinheit haben und drittens durfte ihr Widerstand wegen der Dämpfung der Oscillationen nicht gross sein. Nach mehreren Versuchen, die nicht befriedigten, wickelte ich mir endlich zwei Rollen, mit denen ich die weiter unten beschriebenen Versuche ausführte. Eine nicht unbedeutende Schwierigkeit bei der Herstellung der Spiralen lag auch darin, dass sie nicht auf Metallröhren gewickelt werden durften; diese hätten ja infolge der Foucault'schen Ströme einen Theil der Energie absorbirt und überhaupt den Verlauf der Schwingungen gestört. Glasröhren konnten wohl auch nicht verwendet werden. Schliesslich benutzte ich dazu verschiedene Pfeifenrohre,

Digitized by Google

deren Bohrung ich mittels eines glühenden Eisendrahtes ein wenig regulirte.

Es wurden zwei Rollen verwendet:

1. Rolle f — 1 mm dicker, doppelt mit Seide übersponnener Draht. Länge der Rolle 55,5 cm. Innerer Durchmesser der Windungen 1,7 cm, äusserer 2,9 cm. Zahl der Windungen pro Längeneinheit 48,26, Widerstand 4,05 Ω. Selbstinductionscoefficient $5{,}82 \times 10^6$ abs. E.

2. Rolle g — 1,5 mm dicker, doppelt mit Wolle übersponnener Draht. Länge 58 cm. Innerer Durchmesser 1,6, äusserer 5,5 cm. Zahl der Windungen pro Längeneinheit 50,4, Widerstand 3,05 Ω. Selbstinductionscoefficient $12{,}6 \times 6^6$ abs. E.

Es sei schon hier bemerkt, dass für weitere Untersuchungen auch diese Rollen nicht gut genug sein sollen; es scheint die Isolation der einzelnen Windungen gegeneinander nicht genügend zu sein, überdies ist auch das Verhältniss des Widerstandes zum Coefficienten der Selbstinduction noch nicht das günstigste. Beide Umstände haben eine zu grosse Dämpfung der Schwingungen durch die Rolle selbst zur Folge. Die Energieabsorption in der Rolle soll aber möglichst klein sein, damit der Aufwand für die Magnetisirung die Hauptrolle spielt.

Es mögen hier zwei Beispiele angeführt werden, um die Uebereinstimmung zwischen der Beobachtung und Berechnung zu zeigen. Unter der Schwingungsdauer soll fortan die sogenannte doppelte Dauer oder $T = 2\pi\sqrt{CS}$ angeführt werden, weil sie gerade der Dauer eines Magnetisirungscyklus entspricht. Demgemäss ist auch λ ausgedrückt. Es berechnet sich für

1. $C = 2$ Mikrof.[1]); Rolle g; $T = 0{,}000985$ Sec.; $\lambda = 0{,}119$.

Die Beobachtung ergab:

$T = 5{,}98$ Tr.-U. $= 0{,}000983$ Sec.; $\lambda = 0{,}207$.

2. $C = 1$ Mikrof.; Rolle f; $T = 0{,}000473$ Sec.; $\lambda = 0{,}165$.

Beobachtet:

$T = 2{,}85$ Tr.-U. $= 0{,}000468$ Sec.; $\lambda = 0{,}223$.

Wie man sieht, stimmen die beobachteten und berechneten Werthe der Schwingungsdauern gut überein; für die logarith-

1) Die beiden Condensatoren hatten zusammen nicht genau zwei, sondern nur 1,98 Mikrof.

Digitized by Google

mischen Decremente ist dies nicht der Fall; hier sind die berechneten Werthe stets kleiner als die beobachteten. Die Ursache liegt zum Theil im Condensator (dielectrische Hysteresis, mangelhafte Isolation), zum Theil in der Rolle, dann aber auch darin, dass für diese Schwingungen der Widerstand thatsächlich grösser ist, als er hier angenommen wurde.

Der Vorgang bei der Beobachtung war nun folgender: Zuerst bestimmte man den Galvanometerausschlag, den die directe Entladung des zu einem bekannten Potential geladenen Condensators gab. Hierbei war der bewegliche Contact p_1 so gestellt, dass er entweder gleichzeitig oder später als p_2 geöffnet wurde. Hierauf wurde der bewegliche Contact soweit gehoben, dass die Entladung des Condensators in der Zwischenzeit nahe bis zum ersten Maximum vor sich gehen konnte. Von da an geschah die Verschiebung des Contacts von fünf zu fünf Trommelstrichen[1]) mit jedesmaliger Untersuchung des Ladungsrestes. Es wurde, wie gesagt, angefangen mit einer Stellung, welche sicher noch nicht dem ersten Maximum entsprach und fortgesetzt bis zu einer Trommelstellung, bei welcher dieses Maximum sicher schon überschritten war. Das gleiche Verfahren diente zur Aufsuchung und Bestimmung des dritten Maximums.

Die Beobachtung in jeder Stellung setzte sich wieder aus zwei zusammen, entsprechend dem Polwechsel der Ladungsbatterie. Die Beobachtungen bei nicht eingelegtem Eisendraht ergaben das Dämpfungsverhältniss, mittels dessen sodann aus den Beobachtungen mit eingelegtem Draht der Energieverbrauch berechnet werden konnte. Für jedes Probestück wurden mehrere Beobachtungsreihen gemacht. Es möge nachfolgend ein Beispiel angeführt werden.

2 Mikrof.; Rolle g; Ladungsbatterie 3 Acc. = 6,33 Volt. In der Spirale ein Bündel von 12 dünnen Drähten.

1. Maximum.

Trommelstellung	Galvanometerausschlag			Mittel
13,25	499,5,	491,0,	490,8	493,8
13,30	499,8,	493,1,	492,8	495,2
13,35	499,8,	495,1,	492,4	495,8
13,40	497,0,	489,0,	493,4	493,1

1) Der Trommelumfang ist in 100 Striche getheilt.

Digitized by Google

Das Maximum liegt also bei 13,35 . 2 Mf. durch 3 Acc. geladen und direct entladen, gaben am Galvanometer einen Ausschlag von 20,3 Scth. Der Galvanometerausschlag von 495,8 Scth. (corr. 485,1) bedeutet daher eine Ladung des Condensators auf 151,5 Volt. Die entsprechende Energie ist 229500 Erg.

Ich habe mich bei den vorliegenden Beobachtungen darauf beschränkt, die Maxima aufzusuchen, was für unseren Zweck vollkommen genügt. Unter den hier obwaltenden Umständen ist es aber auch nicht möglich, die Schwingungscurve ganz aufzunehmen.

Um nämlich starke magnetische Felder in der Spirale zu erzeugen, war es nothwendig, die Ladungsbatterie ziemlich kräftig zu nehmen; überdies haben die Spiralen einen grossen Selbstinductionscoefficienten. Alle diese Umstände bewirken beim Oeffnen des Contacts p_2 Funken, welche die Beobachtungen stören. Die Funken bleiben nur dann aus oder sind sehr unbedeutend, wenn die Oscillation nahe bei einem Ladungsmaximum unterbrochen wird, wo die ganze Energie im Condensator sitzt und die Leitung stromlos ist. Bei schwächeren Potentialen gelingt es jedoch sehr gut, die Entladung des Condensators in allen Phasen zu verfolgen. Für noch höhere Spannungen als solche, wie sie hier benutzt wurden, schien die Isolation der Rollen ungenügend zu sein. Es wird nothwendig sein, bei weiteren Versuchen der Isolation der Spiralenwindungen eine grössere Aufmerksamkeit zu schenken.

Die Beobachtungsresultate.

Nachdem ich behufs Orientirung viele Versuche mit verschiedenen Eisendrahtstücken gemacht hatte, wurden schliesslich zu den hier beschriebenen Messungen folgende Probestücke verwendet:

1. Ein Bündel aus 12 feinen ausgeglühten Eisendrähten (Blumendraht). Länge des Bündels 48 cm. Gewicht 1,405 g. Drahtdicke 0,02 cm.[1])

2. Ein Bündel aus 22 Drähten.[2]) Gewicht 2,575 g. Sonst wie bei 1.

---

1) Alle Versuchsdrähte waren in Glasröhren eingeschlossen.

2) Die Drähte des Bündels waren ziemlich locker nebeneinandergelagert und berührten sich nur in wenigen Punkten. Um beim Magne-

Digitized by Google

3. Ein ausgeglühter Eisendraht, 48 cm lang. Gewicht 0,706 g. Dicke 0,049 cm.

4. Ein ausgeglühter Eisendraht, 16,3 cm lang. Gewicht 0,599 g. Dicke 0,077 cm.

5. Ein Bündel aus 4 Stahldrähten, 48 cm lang. Gewicht 1,374 g. Dicke 0,033 cm.

6. Ein Bündel aus 3 Nickeldrähten, 48 cm lang. Gewicht 2,454 g. Dicke 0,050 cm.

Die Beobachtungen wurden bei zwei Combinationen ausgeführt. Bei der ersten (eingetragen unter *A*) war die Dauer der Schwingung oder des Cyklus = 0,000983 oder ungefähr $^1/_{1000}$ Sec., bei der zweiten (unter *B*) betrug sie 0,000468 oder ungefähr 1/2100 Sec.

Nachfolgend bezeichnet:

V das Potential der Condensatorladung in Volt;

α den Galvanometerausschlag, welcher der directen Entladung entspricht[1]);

β den beim Maximum beobachteten Galvanometerausschlag;

Tr.-St. die Trommelstellung, bei welcher das Maximum gefunden wurde;

L.-B. die Ladungsbatterie;

W_m den Energieverbrauch für das eingelegte Probestück;

W_g für die Gewichtseinheit, und

W_{vol} für die Volumeneinheit.

A. 2 Mf. Rolle *g*. Dauer des Cyklus = $^1/_{1000}$ Sec.

a)

Bündel mit 12 Drähten; L.-B. 3 Acc. $V = 6{,}33$ Volt. $\alpha = 20{,}3$.

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	β	V	Erg.	Tr.-St.	β	V	Erg.
Ohne	13,35	484,2			19,25	392,5		
Mit	13,35	485,1	151,5	229500	19,55	382,8	119,5	142900

tisiren Bewegungen auszuschliessen, habe ich das Glasrohr mit Paraffin ausgegossen.

1) Vor dem Galvanometer war ein Nebenschluss, dessen Grösse je nach Bedarf regulirt wurde.

Digitized by Google

Daraus folgt

$$W_m = 6900, \quad W_g = 4910, \quad W_{vol} = 38540 \text{ Erg.}$$

Beim ersten Maximum ist der magnetisirende Strom Null, dann wächst er an bis zu einer Stärke J_1, geht wieder auf Null zurück, wechselt das Zeichen, erreicht sodann eine maximale Stärke $-J_2$ und fällt beim dritten Maximum wieder auf Null. Die maximalen Feldstärken in der Spule sind daher $H_1 = 4\pi N J_1$ und $H_2 = -4\pi N J_2$, wo N die Anzahl der Windungen pro 1 cm bedeutet. J_1 und J_2 lassen sich aus dem Potential der L.-B., aus dem Widerstande des Kreises und aus dem Dämpfungsverhältnisse leicht bestimmen.

Es ist in diesem Falle

$$H_1 = +116{,}4, \quad H_2 = -105{,}1.$$

b)

Bündel mit 22 Drähten; L.-B. 3 Acc. $V = 6{,}33$ Volt. $\alpha = 20{,}3$.

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	β	V	Erg.	Tr.-St.	β	V	Erg.
Ohne	13,35	484.3			19,30	392,2		
Mit	13,35	488,3	152,0	231000	19,80	378,1	117,7	138500

$$W_m = 13000, \quad W_g = 5050, \quad W_{vol} = 39640 \text{ Erg.}$$

$$H_1 = +116{,}4, \quad H_2 = -105{,}1.$$

c)

Bündel mit 22 Drähten; L.-B. 4 Acc. $V = 8{,}33$ Volt. $\alpha = 19{,}0$.

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	β	V	Erg.	Tr.-St.	β	V	Erg.
Ohne	13,30	446,9			19,30	363,0		
Mit	13,30	449,6	197,1	388500	19,70	354,2	155,3	241200

$$W_m = 15200, \quad W_g = 5900, \quad W_{vol} = 46300 \text{ Erg.}$$

$$H_1 = +153{,}0, \quad H_2 = -138{,}3.$$

Digitized by Google

B. 1 Mf. Rolle *f*. Dauer des Cyclus = $^1/_{2100}$ Sec.

a)

Bündel mit 22 Drähten. L.-B. 5 Acc. $V = 10{,}45$ Volt. $\alpha = 27{,}5$.

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	β	V	Erg.	Tr.-St.	β	V	Erg.
Ohne	12,53	449,5			15,38	360,4		
Mit	12,56	460,8	175,1	153300	15,86	336,8	128,0	81900

$$W_m = 16600, \quad W_g = 6450, \quad W_{vol} = 50600 \text{ Erg.}$$

$$H_1 = +138{,}2, \quad H_2 = -123{,}6.$$

b)

Eisendraht, 48 cm lang. L.-B. 5 Acc. $V = 10{,}45$ Volt. $\alpha = 27{,}5$.

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	β	V	Erg.	Tr.-St.	β	V	Erg.
Ohne	12,55	460,4			15,40	367,9		
Mit	12,55	454,5	172,7	149100	15,45	333,1	126,8	80400

$$W_m = 14870, \quad W_g = 21060, \quad W_{vol} = 165300 \text{ Erg.}$$

$$H_1 = +138{,}2, \quad H_2 = -123{,}6.$$

c)

Eisendraht, 16,3 cm lang. L.-B. 5 Acc. $V = 10{,}45$ Volt. $\alpha = 27{,}5$.

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	β	V	Erg.	Tr.-St.	β	V	Erg.
Ohne	12,20	440,2			15,25	354,3		
Mit	12,35	444,3	168,8	142500	15,35	317,7	120,7	72800

$$W_m = 19400, \quad W_g = 32400, \quad W_{vol} = 254300 \text{ Erg.}$$

$$H_1 = +138{,}2, \quad H_2 = -123{,}6.$$

d)

Bündel von 4 Stahldrähten. L.-B. 5 Acc. $V = 10{,}45$ Volt. $\alpha = 26{,}8$.

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	β	V	Erg.	Tr.-St.	β	V	Erg.
Ohne	12,55	437,3			15,4	355,4		
Mit	12,55	449,5	175,3	153600	15,55	317,1	123,6	76400

$$W_m = 25100, \quad W_g = 18300, \quad W_{vol} = 143700 \text{ Erg.}$$

$$H_1 = +138{,}2, \quad H_2 = -123{,}6.$$

Digitized by Google

e)

3 Nickeldrähte. L.-B. 5 Acc. $V = 10{,}45$ Volt. $\alpha = 27{,}5$.

	1. Maximum				3. Maximum			
	Tr.-St.	β	V	Erg.	Tr. St.	β	V	Erg.
Ohne	12,55	460,4			15,40	367,9		
Mit	12,55	461,3	175,3	153700	15,45	352,0	133,8	89500

$$W_m = 8700, \quad W_g = 3550, \quad W_{vol} = 31600 \text{ Erg.}$$

$$H_1 = +138{,}2, \quad H_2 = -123{,}6.$$

Die Foucault'schen Ströme.

Der Energieverbrauch W_m setzt sich aus zwei Theilen zusammen. Der eine, W_h, entspricht dem durch die Hysteresis bedingten Arbeitsaufwande; der andere, W_f, entfällt auf die Foucault'schen Ströme. Es handelt sich nun darum, die beiden Theile zu trennen. W_f lässt sich angenähert wie folgt berechnen.

Es sei ϱ der Radius eines innerhalb des Drahtes liegenden und mit der Axe desselben concentrischen Ringes; $d\varrho$ die Dicke dieses Ringes und seine Länge in der Richtung der Axe $= 1$. Dann ist die electromotorische Kraft e, welche in dem Ringe bei einer Aenderung der Induction B erzeugt wird:

$$e = \varrho^2 \pi \frac{dB}{dt}.$$

Der Widerstand w dieses Ringes ist

$$w = \frac{2\varrho\pi\sigma}{d\varrho},$$

wenn wir mit σ den specifischen Widerstand bezeichnen. Es ist also die inducirte Stromstärke

$$i = \frac{e}{w} = \frac{\varrho\, d\varrho}{2\sigma}\frac{dB}{dt}$$

und die in der Zeit dt absorbirte Energie

$$dW_f = i^2 w\, dt = \frac{\pi \varrho^3 d\varrho}{2\sigma}\left(\frac{dB}{dt}\right)^2 dt$$

und

$$W_f = \frac{\pi}{2\sigma}\,\frac{1}{4}\,r^4 \int_0^T \left(\frac{dB}{dt}\right)^2 dt$$

Digitized by Google

für einen Draht vom Radius r und für eine volle Schwingungsdauer T.

Um die Integration auszuführen, muss man dB/dt kennen. Diese Grösse ist nun allerdings in Wirklichkeit durch keine einfache Function gegeben. In erster Annäherung können wir aber in unserem Falle

$$B = B_m \sin \frac{2\pi t}{T} \quad \text{und} \quad \frac{dB}{dt} = \frac{2\pi}{T} B_m \cos \frac{2\pi t}{T}$$

setzen, wo B_m die erreichte Maximalinduction bedeutet. Unter Zugrundelegung dieser Annahme bekommen wir

$$W_f = \frac{\pi^3 r^4}{4\sigma T} B_m^2 \tag{10}$$

für die Längeneinheit und

$$W_f = \frac{\pi^2 r^2}{4\sigma T} B_m^2 \tag{11}$$

für die Volumeneinheit.

Die auf Foucault'sche Ströme verwendete Energie wächst also bei gleicher Länge der Drähte mit der vierten Potenz des Radius, und ist dem Quadrate der Induction direct und der Dauer des Cyklus verkehrt proportional.

Discussion der Resultate.

Die nachfolgende Tabelle I enthält die Resultate über den Energieverbrauch in übersichtlicher Weise zusammengestellt.

Die für die verschiedene Drahtdicke beim weichen Eisen erhaltenen Zahlen zeigen, dass bei dieser kurzen Dauer des Cyklus, selbst bei verhältnissmässig dünnen Drähten, der Energieverbrauch hauptsächlich durch die Foucault'schen Ströme beherrscht wird, denn der Theil, welcher durch die Hysteresis bedingt ist, soll ja von der Drahtdicke unabhängig sein. [1])

Die oben für den Energieverbrauch erhaltenen Zahlen setzen sich also aus zwei Werthen zusammen; aus dem von

1) Die Electrotechniker benutzen bei der Construction ihrer Wechselstromtransformatoren eine Eisenblechdicke von ungefähr 0,3 mm, um den Energieverbrauch durch die Foucault'schen Ströme beinahe ganz zu unterdrücken.

Digitized by Google

der Drahtdicke unabhängigen Hysteresisverlust W_h und aus dem Energieaufwand für die Foucault'schen Ströme W_f. Beziehen wir beide auf die Volumeneinheit, so ist der zweite Theil gemäss Formel (11) proportional dem Quadrate des Radius.

Tabelle I.

Dauer des Cyklus	Grenzen des Cyklus	Drahtsorte	Drahtdicke cm	Verbrauchte Energie in Erg. für 1 g	Verbrauchte Energie in Erg. für 1 cm³
1 : 2100 Sec.	$H_1 = +138,2$ $H_2 = -123,6$	Weiches Eisen	0,020	6450	50600
			0,049	21100	165000
			0,077	32400	254000
		Stahl	0,033	18300	144000
		Nickel	0,050	3550	31600
1 : 1000 Sec.	$H_1 = +116,4$ $H_2 = -105,1$	Weiches Eisen	0,020	4900	38500
				5050	39600
	$H_1 = +153,0$ $H_2 = -138,3$			5900	46300

Wir können also schreiben:

(12) $$W_m = W_h + W_f r^2,$$

wobei sodann W_f den Energieverbrauch der Foucault'schen Ströme für die Volumeneinheit eines Drahtes vom Radius 1 bezeichnet. Die Beobachtungen mit verschieden dicken Drähten geben uns also ein Mittel an die Hand, die beiden Theile zu trennen und zugleich die Formel (11) zu controlliren. Wir bekommen für das weiche Eisen folgende Gleichungen:

(α) $$50600 = W_h + (0,010)^2\, W_f$$

(β) $$165000 = W_h + (0,0245)^2\, W_f$$

(γ) $$254000 = W_h + (0,0385)^2\, W_f$$

Wir bekommen daraus W_f für einen Draht vom Volumen 1 cm³ und vom Radius 1 cm.

Digitized by Google

Es folgt aus

α und β $W_f = 2{,}3 \times 10^8$ Erg.
β und γ $1{,}0 \times 18^8$ Erg.

Für die Berechnung von W_f nach der Formel (11) können wir folgende Werthe benutzen:

$$B = 19000; \quad \sigma = 10700; \quad T = 0{,}000468 \text{ Sec.}$$

und finden

$$W_f = 1{,}78 \times 10^8 \text{ Erg.}$$

Wie man sieht, stimmen weder die beobachteten Werthe untereinander, noch harmoniren sie mit dem berechneten. Die Erklärung für diese Thatsache kann in verschiedenen Umständen gesucht werden. Die Drahtsorten sind hinsichtlich der Hysteresis vielleicht individuell verschieden; sodann ist der dritte und dickste Draht viel kürzer als die beiden anderen. Der berechnete Werth von W_f fällt zwar zwischen die beiden Beobachtungen, doch kann man eigentlich nur sagen, dass die Versuche mit der Formel (11) der Grössenordnung nach übereinstimmen. Messungen mit durchaus gleichmässigen Drähten verschiedener Dicke werden wohl zeigen, inwieweit die Theorie mit der Praxis harmonirt; dann aber wird man wahrscheinlich auch die Foucault'schen Ströme mit Erfolg zum Studium der Magnetisirungsvorgänge heranziehen können.

Immerhin kann man vorläufig die Formel (11) dort anwenden, wo die Hysteresisverluste den Energieaufwand für die Foucault'schen Ströme bedeutend überwiegen, um den ersten Theil für sich zu finden. Unter Zugrundelegung dieser Formel ergiebt sich für einen Draht von der Dicke 0,02 cm innerhalb der beim Cyclus vorhandenen Maximalstärken $W_f = 17\,800$ Erg. Es wurde $W_m = 50\,600$ Erg. gefunden, daher entfällt auf die Hysteresis der Verbrauch $W_h = 32\,800$ Erg., bei einer Dauer des Cyclus $= 1:2100$ Sec. Bestimmungen des Inhalts der Hysteresisschleifen, welche bei einer früheren Gelegenheit, allerdings nicht mit diesen, aber doch mit Drähten gleicher Provenienz gemacht wurden, ergaben innerhalb derselben Feldgrenzen einen Verlust von 17000 bis 18000 Erg. Demnach scheint der Energieverbrauch durch die Hysteresis

Digitized by Google

für das weiche Eisen bei dieser kurzen Dauer des Cyclus bedeutend grösser zu sein, als der bei langsamer cyclischer Magnetisirung gefundene.

Bei der Berechnung von W_f für die Stahldrähte müssen wir berücksichtigen, dass die Induction in hohen Feldstärken nahezu jene des Eisens erreicht. Aus dem Vergleich der Magnetisirungscurven, die mit ähnlichen Stahlsorten aufgenommen wurden, wäre für unsere Rechnung etwa $B = 18\,000$ zu nehmen.

Der spec. Widerstand dieser Stahlsorte wurde gleich 16900 abs. E. gefunden; daraus folgt für eine Drahtdicke von 0,033 cm

$$W_f = 27\,500 \text{ Erg.}$$

Beobachtet wurde $W_m = 143\,700$ Erg.; daher

$$W_h = 116\,200 \text{ Erg.}$$

Ewing[1]) gibt für Klaviersaitendraht Werthe von W_h, die zwischen 94 000 und 117 000 Erg. liegen. Demnach scheinen die Hysteresisverluste für Stahl auch bei diesen schnellen Schwingungen nicht grösser zu sein als bei langsamen.

Beim Nickeldraht wurde $\sigma = 10200$ abs. E. beobachtet. Ebenso ergaben Messungen bei einer früheren Gelegenheit für die hier verwendete Drahtsorte innerhalb der hier in Betracht kommenden Feldgrenzen eine maximale Induction von 5500 Einh. Demzufolge berechnet sich $W_f = 9700$ Ergs.

Gefunden wurde $W_m = 31600$; daher ist

$$W_h = 21\,900 \text{ Erg.}$$

Für dieselbe Drahtsorte ergaben Messungen der Hysteresisschleifen

$$W_h = 16600 \text{ Erg.}$$

Dieser Werth ist zwar kleiner wie der obige, doch kann man mit Rücksicht auf die möglichen Beobachtungsfehler nur sagen, dass der Energieverbrauch bei der Magnetisirung des Nickels durch electrische Oscillationen von der hier vorhandenen Dauer nicht gerade wesentlich grösser ist, als der aus

1) Ewing, Magnetische Induction in Eisen und verwandten Metallen. S. 103.

Digitized by Google

den Hysteresisschleifen berechnete. Schliesslich wollen wir noch jene Werthe betrachten, welche bei der Cyclusdauer von $^1/_{1000}$ Sec. erhalten wurden. Wir haben da zwei Werthe, die verschiedenen Feldgrenzen entsprechen. Die Feldgrenzen sind in beiden Fällen ziemlich hoch, wir können daher zur Berechnung von W_f dieselben Daten benützen wie im ersten Falle, nur ist jetzt $T = 0{,}000983$ Sec. zu setzen. — Es folgt $W_f = 8320$ Erg. und daraus

$$W_p = 38\,000 \text{ Erg.}$$

für die Grenzen $H_1 = +153{,}0$; $H_2 = -138{,}3$ und

$$W_p = 31300 \text{ Erg.}$$

für die Grenzen $H_1 = +116{,}4$; $H_2 = -105{,}1$.

Es ist auffallend, dass der Energieverbrauch durch die Hysteresis bei dieser Cyclusdauer beinahe ebenso gross ist wie bei der vorigen. Es mag die richtige Thatsache zum Theile durch Beobachtungsfehler verdeckt sein, doch auch aus diesen Werthen geht hervor, dass die Hysteresisverluste für das weiche Eisen bei schnellen Schwingungen von 1000 bis 2000 pro Sec. beträchtlich grösser ausfallen, als bei langsamer cyclischer Magnetisirung.

Die vorliegenden Zahlen können auf eine besondere Exactheit keinen Anspruch machen; es sind eben verschiedene, zum Theile schon angeführte Umstände, welche eine genaue Bestimmung des Energieverbrauchs bei der hier angewandten Versuchsanordnung nicht gestatten. Ich hoffe jedoch bald neue Messungen unter besseren Bedingungen vornehmen zu können. Was diese Bedingungen anbelangt, so soll zunächst darauf gesehen werden, dass durch passende Rollen und Condensatoren die Dämpfung der Schwingungen in der Leitung selbst thunlichst herabgedrückt wird; dann sollen möglichst gleichmässige Drähte (gleiches Material und eventuell gleicher Ausglühprocess) von verschiedener Dicke untersucht werden. Schliesslich wird es sich empfehlen, die Dauer der Schwingungen innerhalb weiterer Grenzen zu variiren und auf der einen Seite an die schon von anderen untersuchten Cyclusperioden anzuschliessen.

Digitized by Google

Die Resultate dieser Untersuchung lehren also, dass im Falle der Magnetisirung durch electrische Schwingungen von $^1/_{2000}$ Sec. Dauer der Energieverbrauch selbst bei verhältnissmässig dünnen Eisendrähten (Radius etwa = 0,25 mm) hauptsächlich durch die Foucault'schen Ströme beherrscht wird. Ueberdies folgt aus den Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass bei diesen Schwingungen die Hysteresisverluste für weiches Eisen wesentlich grösser sind als jene, die man aus den Hysteresisschleifen bei langsamer Magnetisirung berechnet; während sie für Stahl und Nickel in beiden Fällen dieselbe Höhe aufweisen.

Digitized by Google

3. *Ueber electrische Oscillationen in einer leitenden und polarisationsfähigen Kugel. Ein Beitrag zur Theorie der Spectra einfachster Beschaffenheit*[1]; *von Franz Koláček.*

Bekanntermaassen ist es in jüngster Zeit den Bemühungen der Hrn. Rydberg, Kayser und Runge[2]) gelungen, zwischen den Schwingungszahlen der Spectrallinien eines leichten Metalls einige gesetzmässige Beziehungen festzustellen, falls diese Zahlen nach gewissen Serien geordnet werden. Zu ein und derselben Serie gehören Linien, deren Schwingungszahlen N sich darstellen lassen durch die Formel:

$$N = A - B n^{-2} - C n^{-4}.$$

Hier bedeuten $A\ B\ C$ Constanten und n die Stellenzahl der Linie in der Serie. Von Serie zu Serie haben $A\ B\ C$ allerdings andere Werthe. In jedem Spectrum existirt zuvörderst eine Hauptserie mit leicht auftretenden und leicht umkehrbaren Doppellinien, oder besser gesagt, zwei Hauptserien einfacher Linien, welche zu Doubletten Anlass geben, nur bei Lithium existiren einfache Linien. Die Breite der Doubletten, das ist der Unterschied der Schwingungszahlen, nimmt ab mit der vierten Potenz der Ordnungszahl n. Der Zahl $n = 3$ entsprechen bei Natrium die gelben D-Linien, bei Li die rothe Linie, bei K, Rb rothe Doppellinien und bei Cs eine ultrarothe Doppellinie.

Den höheren Ordnungszahlen $n = 4, 5 \ldots$ entsprechen immer dichter sich zusammendrängende Linien am anderen Ende des Spectrums.

1) Der erste Theil dieser Arbeit erschien im Juli 1895 in böhmischer Sprache in den Berichten der Prager Kaiser-Franz-Josef-Academie. Nachträglich finde ich in J. Thomson „Recent-Researches in Electricity and Magnetism 1893“ eine Untersuchung des Problems der electrischen Kugeloscillationen, welche jedoch in der Anlage, Durchführung, namentlich aber in dem angestrebten Ziele von meiner Arbeit vollkommen verschieden ist.

2) Kayser u. Runge, Wied. Ann. **41**. p. 302. 1890. Auf diese Arbeit beziehen sich alle Citate.

Digitized by Google

Neben der Hauptserie lassen sich bei Na und K je zwei, bei Rb und Cs je eine Nebenserie von Doppellinien constatiren, deren Componenten jede für sich nach ähnlichen Formeln berechnet werden können. Die Differenzen der Schwingungszahlen sind nahezu constant, und deren Wurzeln den Atomgewichten nahezu proportional. Nur bei Lithium besteht die Nebenserie aus einfachen Linien.

Die Linien der Nebenserien sind zumeist unscharf, treten weniger leicht auf und sind schwieriger umkehrbar.

Die Kayser-Runge'sche Formel selbst ist eine Verallgemeinerung der Balmer'schen; sie leistet ausgezeichnete Dienste in den Nebenserien und auch in den Hauptserien, die Linie $n = 3$ allerdings ausgenommen. Zufolge dieser Formel convergiren die Schwingungszahlen mit wachsendem n gegen einen gewissen constanten Grenzwerth A, den sie jedoch nicht genau zu erreichen brauchen, weil die Zulässigkeit einer bis $n = \infty$ reichenden Extrapolation weder erwiesen noch wahrscheinlich ist; in allen Fällen, wo Oberschwingungen theoretisch in Frage kommen, wächst nämlich die Schwingungszahl mit wachsender Ordnungszahl bis zum Unendlichen an, nicht aber zu einem endlichen Werte.

Wir denken uns in einem Coordinatensysteme, dessen Abscissen den Stellenzahlen und dessen Ordinaten den Schwingungszahlen entsprechen, eine Curve so gelegt, dass sie durch Punkte hindurchgeht, welche den aufeinanderfolgenden Linien einer Serie entsprechen. Diese Curve der Schwingungszahlen steigt anfangs und wird später nahezu parallel der Abscissenaxe, indem die Schwingungszahl einem stationären Werthe zustrebt. Dies wäre der Sinn der Kayser-Runge'schen Formeln; über diese *lokale* Grenze hinaus können die Schwingungszahlen immerhin noch ins Unendliche wachsen. Dies ist die theoretische Ergänzung der Curve, über welche unsere jetzigen Erfahrungen keinen Aufschluss zu geben vermögen.

Im Anschlusse an die Vorstellungen, welche meiner Dispersionstheorie zu Grunde liegen, untersuche ich im Folgenden den Character des theoretischen Spectrums, welches den electromagnetischen Schwingungen einer leitenden, polarisationsfähigen Kugel entspricht, die in einem gleichfalls dielectrisch polarisirbaren Aether enthalten ist. Es lässt sich nachweisen, dass

Digitized by Google

wenigstens zwei Serien von Doppellinien vorhanden sein müssen, deren Schwingungscurven in einem bestimmten Gebiete genau den oben besprochenen Charakter besitzen. In einem gewissn Gebiete sind in einer Serie die Schwingungsdifferenzen nahezu constant, während sich an anderen Orten der Curve Stellen angeben lassen, wo die Schwingungsdifferenz rasch abnimmt.

I. Theil.

Allen hier vorkommenden Grössen soll das electromagnetische Maassystem zu Grunde liegen. Es seien $X\,Y\,Z$ die electrischen, $L\,M\,N$ die magnetischen Kraftcomponenten, $u\,v\,w$ die Componenten des Maxwell'schen Totalstroms, K die Dielectricitätsconstante, μ die magnetische Permeabilität, k die spec. Leitfähigkeit der Kugel. Nach Maxwell ist:

$$u = \frac{K}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t} + k\,X \text{ etc.},$$

ferner:

$$4\pi u = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} \text{ etc.} \tag{1}$$

$$\mu\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} \text{ etc.} \tag{2}$$

Ferner ist:

$$\mu K\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + 4\pi k\mu\frac{\partial X}{\partial t} = \Delta X - \frac{\partial S}{\partial x} \text{ etc.}, \tag{3}$$

$$S = \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0. \tag{4}$$

Dem nichtleitenden Aether, welcher die Kugel umgiebt, entspreche μ_0, K_0, $k = 0$. An Stelle der für die Kugelmasse gültigen Relation (3) tritt im Aether die Gleichungenreihe:

$$\mu_0 K_0\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = \Delta X \ldots \text{ etc.} \tag{3'}$$

Die Continuitätsgleichung (4) ist überall gültig.

An der Grenzfläche von Kugel und Aether haben die in sie fallenden Componenten der magnetischen und electrischen Kraft continuirlich zu sein.

Diesen Gleichungen lässt sich folgendermaassen genügen: Wir wählen eine beliebige ganze Zahl n, welche im Folgendem als Ordnungszahl der Gruppe n bezeichnet werden soll, supponiren für $X\,Y\,Z$ lineare Aggregate $n$ter Differentialquotienten

$$\frac{\partial^n f}{\partial x^i\,\partial x^j\,\partial z^k} \qquad n = i + j + k$$

Digitized by Google

einer bloss von $\sqrt{x^2+y^2+z^2}=r$ und t (Zeit) abhängigen Function f, und wählen die Constanten derart, dass die Gleichung (4) *identisch* erfüllt wird. Es ist dies eine Verallgemeinerung eines lange bekannten, von Stokes herrührenden Formelsystems:

$$X=-\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}-\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}, \quad Y=\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y}, \quad Z=\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial z}.$$

Die Function $f(r,t)$ hat den folgenden Gleichungen zu genügen, welche an die Stelle von (3) und (3′) treten:

$$\text{(3a)}\qquad \frac{\partial^2 (r.f)}{\partial t^2}\mu K+4\pi k\mu\frac{\partial}{\partial t}(rf)=\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf)\ \text{(Kugel)},$$

$$\text{(3b)}\qquad \frac{\partial^2 (rf)}{\partial t^2}\cdot\mu_0 K_0=\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf)\ \text{(Aether)}.$$

Bei der ausserordentlichen Umständlichkeit der Rechnungen habe ich mich bloss auf die Gruppen $n=2$ und $n=3$ beschränkt.

Die Gruppe $n=2$.

Mit Rücksicht darauf, dass die Ausdrücke $X=(\partial^2 f/\partial x^2)\ldots$ auszuschliessen sind, hat man im allgemeinsten Falle:

$$X=A_1\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+A_2\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}+A_3\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y}+A_4\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial z}+0+F\frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial z},$$

$$Y=-A_1\frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial x}+0-A_3\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+0+A_5\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}+F'\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial z},$$

$$Z=0-A_2\frac{\partial^2 f}{\partial z\,\partial x}+0-A_4\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}-A_5\frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial z}+F''\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y}.$$

Die Coefficienten $A_1\,A_2\,A_3\,A_4\,A_5$ sollen unabhängig sein; zwischen den F besteht die Relation $F+F'+F''=0$.

Man kann sich leicht überzeugen, dass einzelne, einer Constante zugehörige Lösungen wie

$$X=A_1\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}, \quad Y=-A_1\frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial x}, \quad Z=0$$

den Grenzbedingungen nicht genügen können.

Allen Bedingungen können jedoch genügen die Lösungen:

$$(\alpha)\quad X=\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial z^2},\ Y=-\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y},\ Z=-\frac{\partial^2 f}{\partial z\,\partial x}\ (A_1=A_2=1),$$

$$(\beta)\quad X=\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}-\frac{\partial^2 f}{\partial z^2},\ Y=-\frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial x},\ Z=\frac{\partial^2 f}{\partial z\,\partial x}\ (A_1=-A_2=1).$$

Die zugehörigen Schwingungszahlen sind verschieden. Der

Digitized by Google

von A_1 und A_2 herrührende Theil der allgemeinsten Lösung lässt sich aus (α) und (β) zusammensetzen. Denn es ist

$$X = A_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + A_2 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = \frac{A_1 + A_2}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right) + \frac{A_1 - A_2}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right),$$

$$Y = -A_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = -\frac{A_1 + A_2}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - \frac{A_1 - A_2}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x},$$

$$Z = -A_2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = -\frac{A_1 + A_1}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} + \frac{A_1 - A_2}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}.$$

Die den Constanten A_3, A_4, A_5 entsprechenden Lösungen reduciren sich infolge cyclischer Aenderungen auf A_1 oder A_2, geben daher bezüglich der Schwingungsperioden nichts Neues.

Die Gruppe $F\,F'\,F''$ lässt sich aus zwei einfacheren (γ) und (δ) zusammensetzen;

$$(\gamma) \qquad X = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z}, \qquad Y = 0, \qquad Z = -\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y},$$

$$(\delta) \qquad X = 0, \qquad Y = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z}, \qquad Z = -\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}.$$

Denn multiplicirt man (γ) mit F, (δ) mit F', und addirt, so folgt wegen $F + F' + F'' = 0$ unmittelbar $Z = F''(\partial^2 f/\partial x \partial y)$. Uebrigens lässt sich noch (γ) auf (δ) zurückführen durch cyklische Vertauschung der Coordinaten und Kraftcomponenten.

Unabhängig sind daher bezüglich der Schwingungszahlen nur die Gruppen (α, β, γ), zu deren Discussion wir uns nun wenden wollen.

Die Function f hängt von r und t ab. Wir setzen

$$\frac{\partial f}{\partial r} = f', \qquad P = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{f'}{r}\right).$$

Es ist dann

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f'}{r} + x^2 P, \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = x y P \text{ etc.}$$

Fall α. Hier ist

$$X = 2\frac{f'}{r} + (y^2 + z^2) P, \quad Y = -x y P, \quad Z = -x z P,$$

und nach (2)

$$\mu \frac{\partial L}{d t} = 0, \quad \mu \frac{\partial M}{\partial t} = 5 z P + z r^2 Q, \quad \mu \frac{\partial N}{\partial t} = -5 y P - y r^2 Q.$$

(Abkürzungsweise ist gesetzt $Q = 1/r \,.\, \partial P/\partial r$.)

Diese Lösung (α) ist physikalisch charakterisirt dadurch,

Digitized by Google

dass an allen Orten die Radialcomponente der magnetischen Kraft

$$\frac{Lx}{r} + \frac{My}{r} + \frac{Nz}{r}$$

der Null gleich ist.

Es seien $\cos\lambda'$, $\cos\mu'$, $\cos\nu'$ die Richtungscosinuse einer in einem beliebigen Punkte xyz der Kugeloberfläche (Grenzfläche des Aethers, $r = R$) errichteten Tangente, T_e die electrische, T_m die magnetische Tangentialcomponente. Offenbar ist

$$T_e = \cos\lambda' (2\frac{f'}{r} + r^2 P),$$

$$\mu T_m = (z\cos\mu' - y\cos\nu')(5P + r^2 Q).$$

Es hat daher continuirlich zu sein für $r = R$

$$\frac{2f'}{r} + r^2 P, \tag{1}$$

$$\frac{5P + r^2 Q}{\mu}, \tag{2}$$

denn zy, $\cos\lambda'$, $\cos\mu'$, $\cos\nu'$ sind es als rein geometrische Grössen.

Fall β. Hier ist

$$X = P(y^2 - z^2), \quad Y = -yxP, \quad Z = xzP,$$

$$\mu\frac{\partial L}{\partial t} = 2xyzQ, \quad \mu\frac{\partial M}{\partial t} = -3Pz + zQ(2y^2 - r^2),$$

$$\mu\frac{\partial N}{\partial t} = -3Py + yQ(2z^2 - r^2).$$

Im Gegensatze zu (α) ist hier die Radialcomponente der electrischen Kraft allerorts der Null gleich. Ferner ist

$$T_e = P\cos\lambda'(x^2 + y^2 - z^2), \quad \mu T_m = -(3P + Qr^2)(z\cos\mu' + y\cos\nu').$$

Es hat daher für $r = R$ continuirlich zu sein P und $(3P + Qr^2)/\mu$.

Fall γ.

$$X = yzP, \quad Y = 0, \quad Z = -xyP,$$

$$\mu\frac{\partial L}{\partial t} = -xP - xy^2 Q, \quad \mu\frac{\partial M}{\partial t} = 2yP + y(z^2 + x^2)Q,$$

$$\mu\frac{\partial N}{\partial t} = -zP - y^2 zQ.$$

Auch hier ist die Radialcomponente der electrischen Kraft Null,

$$T_e = Py(z\cos\lambda' - x\cos\nu'), \quad \mu T_m = y\cos\mu'(3P + r^2 Q).$$

Die Grenzbedingungen, daher auch die Reihe der Schwingungszahlen ist dieselbe wie im Falle (β).

Digitized by Google

Als Integrale der Gleichungen (3) und (3') setzen wir im Inneren der Kugel

$$f = e^{\nu t} \cdot \frac{e^{-pr} - e^{pr}}{r},$$

damit f nicht unendlich werde für $r = 0$.

Im Aether ist:

$$f = f_0 = \frac{A}{r} e^{\nu t - p_0 r},$$

$A\, \nu\, p\, p_0$ sind complexe Constante.

Die Gleichungen (3) und (3') ergeben folgende Beziehungen:

$$\mu K \cdot \nu^2 + 4 \pi k \mu \nu = p^2,$$

$$\mu_0 K_0 \nu^2 = p_0^2.$$

Es ist

$$p_0 = + \nu \sqrt{\mu_0 K} = \frac{\nu}{V},$$

und V die Geschwindigkeit der Wellen im Aether.

Es ist daher

$$f_0 = \frac{A}{r} e^{\nu \left(t - \frac{r}{V}\right)}.$$

Diese Lösung entspricht Wellen, welche vom Kugelcentrum sich wegbegeben. Wir setzen $\nu = -\nu' + \nu'' \sqrt{-1}$. Der Natur der Lösung zufolge ist ν' positiv, $\nu'' = 2\pi/\tau$ ist die 2π fache Schwingungszahl.

Im Innern der Kugel ist dann:

$$f = \frac{(e^{-pr} - e^{pr})\, e^{-\nu' t}}{r} (\cos \nu'' t + i \sin \nu'' t)$$

und es entspricht diese Lösung periodischen Wellen mit dem logarithmischen Dekremente ν'.

Wir wenden uns nun zur Berechnung der Grössen f', P, Q, sowohl für die Kugel, als auch für den Aether.

Es ist

$$e^{-\nu t} \cdot \frac{f'}{r} = - \frac{e^{-pr} - e^{pr}}{r^3} - p \frac{e^{-pr} + e^{pr}}{r^2},$$

$$e^{-\nu t} \cdot P = (e^{-pr} - e^{pr}) \frac{3}{r^5} + (e^{-pr} + e^{pr}) \frac{3p}{r^4}$$

$$+ (e^{-pr} - e^{pr}) \frac{p^2}{r^3},$$

$$e^{-\nu t}.\,Q = (e^{-pr} - e^{pr})\frac{15}{r^7} + \frac{15\,p}{r^6}(e^{-pr} + e^{pr})$$

$$+ \frac{6\,p^2}{r^5}(e^{-pr} - e^{-pr}) + \frac{p^3}{r^4}(e^{-pr} + e^{pr}).$$

Die zugehörigen Werthe für den Aether f''_0, P_0 und Q_0 sind um den Factor A zu vermehren, und ist für p zu schreiben p_0.

Setzen wir noch

$$p\,R = R\,.\sqrt{\mu\,K\,\nu^2 + 4\,\pi\,k\,\mu\,\nu} = \omega\,,$$

$$p_0\,R = +\,R\,.\sqrt{\mu_0\,K_0\,\nu} = \omega_0\,,$$

so reduciren sich im Falle (α) die Grenzbedingungen auf:

$$x + \omega + \omega^2 x = A\,(1 + \omega_0 + \omega_0^2)\,,$$

$$\frac{\omega^2(\omega + x)}{\mu} = A\,\frac{\omega_0^2}{\mu_0}(1 + \omega_0),$$

wobei

$$x = \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}}$$

gesetzt ist.

Durch Elimination von A erhält man, wenn noch die magnetischen Permeabilitäten μ und μ_0 im Aether und der Kugel gleichgesetzt werden.

$$(\alpha'') \qquad \frac{\omega^2(\omega + x)}{x + \omega + \omega^2 x} = \frac{\omega_0^2\,(1 + \omega_0)}{1 + \omega_0 + \omega_0^2}\,.$$

Eine ganz ähnliche Rechnung ergiebt im Falle (β) oder (γ)

$$3\,x + 3\,\omega + \omega^2 x = A\,(3 + 3\,\omega_0 + \omega_0^2)\,,$$

$$\frac{6\,x + 6\,\omega + 3\,\omega^2 x + \omega^3}{\mu} = A\,\frac{6 + 6\,\omega_0 + 3\,\omega_0^2 + \omega_0^3}{\mu_0}$$

und nach Elimination von A, wenn wieder $\mu = \mu_0$ gesetzt ist,

$$(\beta'') \qquad \frac{\omega^2(\omega + x)}{3\,x + 3\,\omega + \omega^2 x} = \frac{\omega_0^2\,(1 + \omega_0)}{3 + 3\,\omega_0 + \omega_0^2}\,.$$

Die Gleichungen (α'') und (β'') dienen zur Bestimmung von ω, daher auch zur Bestimmung von $-\nu'$ und ν'', das heisst zur Bestimmung der logarithmischen Decremente und der Schwingungszahlen. Von geringerem Interesse ist vorderhand die Bestimmung der Grösse A, der complexen Amplitude im Aether, jene im ponderablen Körper = 1 gesetzt.

Die zwei Gleichungen (α'') und (β'') entsprechen zwei Serien, deren Schwingungszahlen *vollkommen zusammenfallen*, wenn der die Kugel umgebende Aether als polarisationsfrei angesehen

Digitized by Google

wird. In diesem Falle ist $K_0 = 0$, daher auch p_0 und ω_0 der Null gleich. Die Schwingungszahlen selbst bestimmen sich aus der Relation:

$$x + \omega = \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}} + \omega = 0 .$$

Diese Gleichung hat nur imaginäre Wurzeln (jene $\omega = 0$, die keinen physikalischen Sinn hat, ausgeschlossen). Durch die Substitution $\omega = i\varepsilon$ erhält man nämlich

$$\varepsilon = \operatorname{tg} \varepsilon .$$

Die Wurzeln derselben sind die Bogen von

$$\varepsilon_1 = 257^0 27' 12{,}27'', \quad \varepsilon_2 = 442^0 37' 28'', \quad \varepsilon_3 = 624^0 45' 38'',$$
$$\varepsilon_4 = 805^0 50' 1'' \text{ etc.}^{1)}$$

Für grössere Werthe fällt ε nahe zusammen mit einem ungeraden Vielfachen von $\pi/2$.

Der zu einer Wurzel ε zugehörige Werth des ν bestimmt sich aus der Relation:

$$\mu K \nu^2 + 4\pi k \mu . \nu = \frac{\omega^2}{R^2} = -\frac{\varepsilon^2}{R^2} .$$

Es ist

$$\nu = -\nu' + \nu'' i = -\frac{2\pi k}{K} + i\sqrt{\frac{\varepsilon^2}{R^2 \mu K} - \frac{4\pi^2 k^2}{K^2}}$$

Diese Lösung habe ich bereits im Jahre 1887 angegeben.[2]) Wenn für $K_0 = 0$ die correspondirenden Schwingungen beider Gruppen (α), (β) zusammenfallen, so müssen Doppellinien entstehen, sobald angenommen werden darf, dass die Dielectricitätsconstante des Aethers gegenüber jener der Kugel entsprechend kleine Werthe besitzt.

Diese Annahme, welche wir unseren folgenden Betrachtungen zu Grunde legen wollen, ist in hohem Grade wahrscheinlich. Natriumlicht ist cohärent bis zu 50 000 Schwingungen, es muss daher ein Natriummolecül zu Beginn des Leuchtens einen Energievorrat besitzen, der wenigstens für ebenso viel Wellenlängen ausreicht. Unendlich grosse Kräfte in diesem Augenblicke anzunehmen, erscheint misslich; die Lichtentwickelung wäre rapid, man hätte einige sehr starke Wellen, aber

1) **Ebert**, Archives de Genève **25.** p. 494. 1891.

2) **Koláček**, Wied. Ann. **32.** p. 224. 1887.

Digitized by Google

nicht ein länger dauerndes Abklingen, wie dies die Cohärenzerscheinungen fordern. Dieser Fall wäre eher vergleichbar einer akustischen Explosionswelle.

Ein tönender Körper mit verhältnissmässig grosser Dauer des Abklingens muss der Luft gegenüber eine grosse Masse besitzen, und in diesem Sinne stelle ich mir vor, und die Theorie bestätigt es, dass das langdauernde Abklingen des Lichtes dadurch bedingt ist, dass der Molecülmasse eine gegenüber dem Aether verhältnissmässig grosse Dielectricitätsconstante zukommt.

Ich habe schon in einer früheren Abhandlung[1]) numerisch nachgewiesen, dass bei der hohen Frequenz der Lichtschwingungen die Ohm'schen Ströme selbst in der bestleitendsten Materie, wie Kupfer, klein bleiben gegen die Maxwell-schen Verschiebungsströme und dies bei mässigem Werthe der Dielectricitätsconstante. Um so mehr werden wir hier berechtigt sein, die Ohm'schen Leitungsströme zu vernachlässigen. Infolge dessen werden die Schwingungszahlen sich wenig ändern; das logarithmische Dekrement, dessen Ursprung in Verwandlung von Energie in Joule'sche Wärme und in Abgabe derselben nach aussen zu suchen ist, wird um diesen ersten Betrag zu klein ausfallen.

Setzen wir $k = 0$, so ergiebt sich aus unseren Formeln

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \sqrt{\frac{K}{K_0}} = \frac{1}{\vartheta},$$

wenn unter ϑ das Verhältniss $\sqrt{K_0/K}$ verstanden wird.

Hierdurch hat man statt (α'') und (β'') die Formeln:

$$(\alpha') \qquad \frac{\omega + x}{x + \omega + \omega^2 x} = \vartheta^2 \frac{1 + \omega_0}{1 + \omega_0 + \omega_2^0},$$

$$(\beta') \qquad \frac{\omega + x}{3x + 3\omega + \omega^2 x} = \vartheta^2 \frac{1 + \omega_0}{3 + 3\omega_0 + \omega_0^2},$$

$$\omega_0 = \omega\,\vartheta; \qquad x = \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}}.$$

---

1) Koláček, Wied. Ann. 34. p. 673. 1888.

Digitized by Google

Die Gruppe $n = 3$.

Alle hier möglichen Fälle lassen sich in vier Abtheilungen zusammenfassen.[1])

$$(\sigma)\quad \begin{cases} X = A\dfrac{\partial^3 f}{\partial y^3} + C\dfrac{\partial^3 f}{\partial x^2\partial y} + H\dfrac{\partial^3 f}{\partial y\,\partial z^2} \\ Y = -A\dfrac{\partial^3 f}{\partial x\,\partial y^2} - C\dfrac{\partial^3 f}{\partial x^3} + H'\dfrac{\partial^3 f}{\partial x\,\partial z^2} \\ Z = 0 + 0 + H''\dfrac{\partial^3 f}{\partial x\,\partial y\,\partial z} \end{cases}$$

$$H + H' + H'' = 0\,.$$

$$(\eta)\quad \begin{cases} X = B\dfrac{\partial^3 f}{\partial z^3} + D\dfrac{\partial^3 f}{\partial x^2\partial z} + J\dfrac{\partial^3 f}{\partial y^2\partial z} \\ Y = 0 + 0 + J'\dfrac{\partial^3 f}{\partial z\,\partial y\,\partial z} \\ Z = -B\dfrac{\partial^3 f}{\partial x\,\partial z^2} - D\dfrac{\partial^3 f}{\partial x^3} + J''\dfrac{\partial^3 f}{\partial x\,\partial y^2} \end{cases}$$

$$J + J' + J'' = 0\,.$$

$$(\zeta)\quad \begin{cases} X = G\dfrac{\partial^3 f}{\partial x\,\partial y\,\partial z} + 0 + 0 \\ Y = G'\dfrac{\partial^3 f}{\partial x^2\partial z} + K\dfrac{\partial^3 f}{\partial z^3} + L\dfrac{\partial^3 f}{\partial y^2\partial z} \\ Z = G''\dfrac{\partial^3 f}{\partial x^2\partial y} - K\dfrac{\partial^3 f}{\partial z^2\partial y} - L\dfrac{\partial^3 f}{\partial y^3} \end{cases}$$

$$G + G' + G'' = 0\,.$$

$$(\vartheta)\quad \begin{cases} X = E\dfrac{\partial^3 f}{\partial y^2\partial x} + F\dfrac{\partial^3 f}{\partial x\,\partial z^2} \\ Y = -E\dfrac{\partial^3 f}{\partial x^2\partial y} + M\dfrac{\partial^3 f}{\partial y\,\partial z^2} \\ Z = -F\dfrac{\partial^3 f}{\partial z\,\partial x^2} - M\dfrac{\partial^3 f}{\partial z\,\partial y^2}\,. \end{cases}$$

Die Gruppen (η) und (ζ) kann man aus (σ) bekommen durch cyclische Vertauschung. Es sind daher nur (σ) und (ϑ) unabhängig.

---

1) Auf das nähere Verfahren, wie ich zu diesem Classificationsverfahren kam, will ich hier nicht näher eingehen. Ich bemerke nur, dass mich der Gedanke leitete, es könnten sich auch hier die Schwingungen in zwei Gruppen theilen lassen, von der Beschaffenheit, dass in einer die radialen electrischen, in der anderen die radialen magnetischen Kraftcomponenten Null werden.

Digitized by Google

Die Abtheilung (σ) kann man sich aus folgenden vier Unterabtheilungen entstanden denken:

$$(\sigma_1) \quad \begin{cases} X = \dfrac{\partial^3 f}{\partial y^3} - 3\dfrac{\partial^3 f}{\partial y \partial z^2} \\ Y = -\dfrac{\partial^3 f}{\partial x \partial y^2} + \dfrac{\partial^3 f}{\partial x \partial z^2} \\ Z = 2\dfrac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial z} \end{cases}$$

$$(\sigma_2) \quad \begin{cases} X = \dfrac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y} - \dfrac{\partial^3 f}{\partial y \partial z^2} \\ Y = -\dfrac{\partial^3 f}{\partial x^3} + 3\dfrac{\partial^3 f}{\partial x \partial z^2} \\ Z = -2\dfrac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial z} \end{cases}$$

$$(\sigma_4) \quad \begin{cases} X = \dfrac{\partial^3 f}{\partial y^3} - \dfrac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y} + \dfrac{\partial^3 f}{\partial y \partial z^2} \\ Y = -\dfrac{\partial^3 f}{\partial x \partial y^2} + \dfrac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dfrac{\partial^3 f}{\partial x \partial z^2} \\ Z = -2\dfrac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial z} \end{cases}$$

$$(\sigma_3) \quad \begin{cases} X = \dfrac{\partial^3 f}{\partial y \partial z^2} \\ Y = -\dfrac{\partial^3 f}{\partial x \partial z^2} \\ Z = 0\,. \end{cases}$$

Durch Multiplication dieser Unterabtheilungen mit σ_1, σ_2, σ_4, σ_3 und Addition erhält man unmittelbar die Abtheilung σ, wenn gesetzt wird

$$A = \sigma_1 + \sigma_4\,, \quad C = \sigma_2 - \sigma_4\,, \quad H = -3\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_3\,,$$
$$H' = \sigma_1 + 3\sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_3\,, \quad H'' = 2\sigma_1 - 2\sigma_2 - 2\sigma_4\,.$$

Die Bedingung $H + H' + H'' = 0$ ist in der That erfüllt, daher sind $\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4$ immer so wählbar, dass aus den Unterabtheilungen σ_1, σ_2, σ_3, σ_4 die Oberabtheilung (σ) entsteht durch Multiplication mit passenden Constanten und nachherige Addition. Diese Unterabtheilungen sollen zuerst untersucht werden.

Zuerst sei bemerkt, dass die Unterabtheilung (σ_2) aus (σ_1) entsteht, wenn x mit y, und X mit Y vertauscht wird und z, Z ungeändert bleibt. Sie geben daher dieselbe Reihe von Schwingungszahlen.

Digitized by Google

Offenbar ist

$$\frac{\partial^3 f}{\partial x^3} = x(3P + Q x^2), \quad \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y} = y(P + Q x^2),$$

$$\frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y \partial z} = x y z Q \text{ etc.} \ldots$$

Es ist daher in der Abtheilung $(\sigma_1 \sigma_2)$

$$X = Q y (y^2 - 3z^2), \quad Y = Q x (z^2 - y^2), \quad Z = 2 x y z Q.$$

Man sieht augenblicklich, dass die electrische Radialcomponente Null ist.

Die electrische Tangentialcomponente $T_e = X \cos\lambda' + Y \cos\mu' + Z \cos\nu'$ ist offenbar das Product von Q in eine Function von $x, y, z, \cos\lambda', \cos\mu', \cos\nu'$, welch letztere Function beim Durchgange durch die Kugeloberfläche stetig ist. Die Stetigkeit von T_e reducirt sich daher auf die Stetigkeit von Q. Bildet man vermittels Gleichung (2) die Werthe $\mu \partial L / \partial t, \ldots,$ und mit ihnen den Werth von T_m, so findet man für denselben eine Formel der Form

$$\frac{1}{\mu} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial Q}{\partial r} f_1(x, y, z, \cos\lambda' \ldots) + \frac{1}{\mu} Q f_2(x, y, z, \cos\lambda' \ldots)$$

Die magnetischen Permeabilitäten sind gleich, die Functionen f_1, f_2 sind stetig; daher muss wegen Stetigkeit der magnetischen Tangentialcomponente T_m und wegen eben nachgewiesener Stetigkeit von Q, auch $\partial Q / \partial r$ stetig sein für $r = R$.

Mit Hülfe des schon früher gefundenen Werthes von Q ergiebt sich:

$$\frac{\partial Q}{\partial r} = \left(e^{-pr} - e^{pr}\right)\left(\frac{105}{r^8} + \frac{45 p^2}{r^6} + \frac{p^4}{r^4}\right) + \left(e^{-pr} + e^{pr}\right)$$
$$\left(\frac{p \cdot 105}{r^7} + \frac{10 p^3}{r^5}\right)$$

Bei derselben Bezeichnung ergiebt sich dann zur Bestimmung der Schwingungszahlen die Formel:

$$(\sigma_1 \sigma_2) \begin{cases} \dfrac{\omega^2(3x + 3\omega + x\omega^2)}{15x + 15\omega + 6\omega^2 x + \omega^3} = \dfrac{\omega_0^2(3 + 3\omega_0 + \omega_0^2)}{15 + 15\omega_0 + 6\omega_0^2 + \omega_0^3}; \\ x = \dfrac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}}. \end{cases}$$

Wir wenden uns zur Besprechung von (σ_4).

Digitized by Google

Es ist hier

$$X = \quad 3Py + Qy(r^2 - 2x^2)$$
$$Y = \quad 3Px + Qx(r^2 - 2y^2)$$
$$Z = -2Qxyz$$
$$\mu\frac{\partial L}{\partial t} = -xz\left(r\frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q\right)$$
$$\mu\frac{\partial M}{\partial t} = \quad yz\left(r\frac{\partial Q}{\partial t} + 7Q\right)$$
$$\mu\frac{\partial N}{\partial t} = \quad (x^2 - y^2)\left(r\frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q\right)$$

T_e reducirt sich auf

$$(Qr^2 + 3P)(y\cos\lambda' - x\cos\mu'),$$

T_m ist proportional mit

$$r\frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q.$$

Daher hat continuirlich zu sein:

$$1)\quad r\frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q, \qquad 2)\quad Qr^2 + 3P.$$

Daraus findet man unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen die Schwingungsgleichung

$$(\sigma_4) \qquad \frac{\omega^2(3x + 3\omega + \omega^2 x)}{6x + 6\omega + 3\omega^2 x + \omega^3} = \frac{\omega_0^2(3 + 3\omega_0 + \omega_0^2)}{6 + 6\omega_0 + 3\omega_0^2 + \omega_0^3}.$$

Die dieser Lösung entsprechende Radialcomponente der magnetischen Kraft ist offenbar an allen Stellen Null.

Unterabtheilung σ_3. Hier ist:

$$X = y(P + z^2 Q), \quad Y = -x(P + z^2 Q), \quad Z = 0.$$

Die Continuität der electrischen Tangentialcomponente fordert weil sie an allen Stellen der Kugeloberfläche bestehen muss, die Continuität von

$$1)\quad P, \qquad 2)\quad Q.$$

Die magnetischen Kräfte sind

$$\mu\frac{\partial L}{\partial t} = xz\left(3Q + \frac{1}{r}\frac{\partial Q}{\partial r}\right)$$
$$\mu\frac{\partial M}{\partial t} = yz\left(3Q + \frac{1}{r}\frac{\partial Q}{\partial r}\right)$$
$$\mu\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{1}{r}\frac{\partial Q}{\partial r}z^2(x^2 + y^2) - Q(r^2 + z^2) - 2P.$$

Digitized by Google

Bildet man den Ausdruck T_m, so fällt $1/r\,\partial Q/\partial r$ nicht heraus, es hat daher wegen Continuität von T_m und wegen nothwendiger Continuität von P und Q auch noch continuirlich zu sein

$$\frac{1}{r}\frac{\partial Q}{\partial r}.$$

Es sind daher 3 Bedingungen zu erfüllen, und weil es nur eine Constante A zu eliminiren gibt, besteht ein Widerspruch, der zu dem Schlusse führt, dass die Lösuug σ_3 unmöglich ist.

Wir wenden uns noch zur Besprechung der Abtheilung ϑ, oder der Gruppe mit den Constanten EFM.

Hier ist

$$X = x[P(E+F) + Q(Ey^2 + Fz^2)]$$
$$Y = y[P(M-E) + Q(Mz^2 - Ex^2)]$$
$$Z = -z[P(F+M) + Q(My^2 + Fx^2)]$$

Die Radialcomponente der electrischen Kraft ist Null für $E = -F = M$. Die Tangentialcomponente derselben fordert dann Stetigkeit von Q.

Da in den Ausdrücken XYZ die Grösse P entfällt, muss $\mu\,\partial L/\partial t$ zurückführbar sein auf die Form

$$\frac{1}{r}\frac{\partial Q}{\partial r} f_1(x, y, z, \cos\lambda' \ldots) + Q f_2(x, y, z, \cos\lambda').$$

Die Continuität von T_m fordert daher Continuität von $\partial Q/\partial r$. Die Schwingungsgleichung ist offenbar dieselbe wie bei $(\sigma_1\,\sigma_2)$. Die magnetische Radialcomponente ist Null, wenn zwischen den drei verfügbaren Constanten E, F, M die Relation besteht $F = M + E$.

M und E sind willkürlich. Setzt man $M = 0$, $F = E = 1$, so folgt

$$X = x[2P + Q(y^2 + z^2)], \qquad Y = -y(P + Qx^2),$$
$$Z = -z(P + Qx^2),$$
$$\mu\frac{\partial L}{\partial t} = 0; \qquad \mu\frac{\partial M}{\partial t} = xz\left(r\frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q\right);$$
$$\mu\frac{\partial N}{\partial t} = -xy\left(r\frac{\partial Q}{\partial r} + 7Q\right).$$

Die Continuität von T_m fordert jene von $r\,\partial Q/\partial r + 7Q$. Die Continuität von $T_e = x\cos\lambda'(3P + Qr^2)$ fordert Continuität von $3P + Qr^2$. Daher ist diese Lösung bezüglich der Schwingungszahlen identisch mit der Lösung σ_4.

Digitized by Google

Würde man setzen $E=0$, $F=M=1$, so erhielte man dieselbe Lösung. Es gibt daher in der Abtheilung ϑ mit den 3 Constanten EFM *keine* weitere Lösung mehr.

Wir sehen daher, dass es in der Gruppe $n=3$ wieder nur *zwei* verschiedene Schwingungsgleichungen geben kann, und zwar (σ_4) und $(\sigma_1\,\sigma_2)$. Sie fallen wieder zusammen für $K_0=0$, und ergeben Doppellinien für den Fall, dass K_0 gegen K sehr klein angenommen werden darf.

Vernachlässigt man hier wieder den Ohm'schen Leitungsstrom, so hat man es mit *zwei* Schwingungsgleichungen zu thun:

$$(\sigma_4) \qquad \frac{3x+3\omega+\omega^2 x}{6x+6\omega+3\omega^2 x+\omega^3} = \vartheta^2\,\frac{3+3\omega_0+\omega_0^2}{6+6\omega_0+3\omega_0^2+\omega_0^3}$$

$$(\sigma_1\,\sigma_2) \qquad \frac{3x+3\omega+\omega^2 x}{15x+15\omega+6\omega^2 x+\omega^3} = \vartheta^2\,\frac{3+3\omega_0+\omega_0^2}{15+15\omega_0+6\omega_0^2+\omega_0^3}$$

$$\omega_0 = \omega\,\vartheta: \qquad x = \frac{e^{-\omega}-e^{\omega}}{e^{-\omega}+e^{\omega}}.$$

II. Theil.

Nähere Discussion des Falles $n=2$.

Vermittels der Substitution $x+\omega=y$ erhält man statt der Formeln (α') und (β') die gemeinschaftliche Gleichung:

$$\text{(I)} \qquad \frac{y}{y(m+\omega^2)-\omega^3} = \frac{\vartheta^2(1+\omega_0)}{m(1+\omega_0)+\omega_0^2}.$$

Dem Falle (α') entspricht $m=1$, jenem (β') $m=3$. Aus (I) ergiebt sich nach einigen Transformationen:

$$\text{(II)} \qquad \begin{cases} -e^{2\omega}\cdot\dfrac{1+\vartheta}{1-\vartheta} = 1 + \dfrac{2m\vartheta(1+\omega_0)^2}{\omega_0^3+\omega_0^2(1-\vartheta)m + \omega_0(1-\vartheta)^2 m - \vartheta(1-\vartheta)m} \\ \qquad = 1+2m\vartheta f(\omega_0). \end{cases}$$

Eine zweite Form der Gleichung (II) ist:

$$\text{(III)} \qquad -e^{2\omega}\cdot\frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} = \frac{Z}{N} = \frac{F(\omega_0)+\vartheta\,\Psi(\omega_0)}{F(\omega_0)-\vartheta\,\Psi(\omega_0)}.$$

Dabei ist:

$$\text{(IIIa)} \qquad \begin{cases} F(\omega_0) = \omega_0^3+\omega_0^2 m+\omega_0 m(1+\vartheta^2)+m\vartheta^2 \\ \Psi(\omega_0) = m(1+\omega_0)^2. \end{cases}$$

Die Gleichung (II) oder (III) ist nach ω aufzulösen, und ergiebt die zusammengehörigen Schwingungszahlen $\nu''/2\pi$ und die logarithmischen Dekremente ν' vermittels der Formeln:

Digitized by Google

$$\text{(IV)} \begin{cases} \omega = \eta + i\varepsilon = (-\nu' + i\nu'')\sqrt{\mu K}\,.\,R = (-\nu' + i\nu'')\dfrac{R}{\vartheta V}\,; \\ V = \text{Weber'sche Zahl } 3\,.\,10^{10}. \end{cases}$$

Die allgemeine Discussion des Ganges der Schwingungszahlen und der zugehörigen Dekremente an der Hand der Formeln (II) oder (III) ist schwierig; sie gelingt indess in den charakteristischen Hauptzügen, falls ϑ als sehr klein vorausgesetzt wird. Diese Annahme wird deshalb den folgenden Untersuchungen zu Grunde gelegt. Von Interesse sind folgende Fälle α, β, γ.

α) Es sei der Modulus von ω, d. h. ε und η endlich und daher der Modulus von $\omega\vartheta = \omega_0$ eine sehr kleine Zahl.

Durch Auflösung der Gleichung (I) nach y erhält man für dasselbe eine Formel der Form $y = \vartheta^2\,.\,\sigma(\omega)$, wobei $\sigma(\omega)$ endlich ist, wenn dies von ω gilt. Daraus folgt, dass man Gleichung (I) befriedigen kann durch die Supposition

$$\omega = \overline{\omega} + \varDelta\,\omega\,,$$

wenn $\overline{\omega}$ eine Wurzel der Gleichung

$$y = \frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}} + \omega = 0$$

bedeutet.

Nach dem bekannten Näherungsverfahren ergiebt sich dann aus (I)

$$\text{(V)} \qquad \varDelta\,\omega = -\frac{\vartheta^2\overline{\omega}(1 + \overline{\omega}\vartheta)}{m(1 + \overline{\omega}\vartheta) + \overline{\omega}^2\vartheta^2}\,.$$

Die Grösse $\overline{\omega} = i\overline{\varepsilon}$ ist stets imaginär, weil $\overline{\varepsilon}$ die Wurzel der Gleichung $\operatorname{tg}\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}$ bedeutet. Durch Trennung des Imaginären und Reellen erhält man daher aus (V), für $\overline{\varepsilon}\,\vartheta$ gesetzt $\overline{\varepsilon}_0$ (was erlaubt ist, da sich die Wurzeln der Gleichung (I) und jener $y = 0$ nur um Grössen höherer Ordnung unterscheiden):

$$\text{(VI)} \qquad \varDelta\,\varepsilon = -\frac{\vartheta\,\varepsilon_0\,(m - \varepsilon_0^2 + m\,\varepsilon_0^2)}{(m - \varepsilon_0^2)^2 + m^2\varepsilon_0^2} = \varepsilon - \overline{\varepsilon}$$

$$\text{(VII)} \qquad \varDelta\eta = -\frac{\vartheta\,\varepsilon_0^4}{(m - \varepsilon_0^2)^2 + m^2\varepsilon_0^2} = \eta - \overline{\eta}$$

Weil $\overline{\eta} = 0$ ist, so ist das logarithmische Decrement der Schwingungen, oder besser die Maasszahl desselben gegeben durch:

$$\text{(VIIa)} \qquad (-\eta) = \frac{\vartheta\,\varepsilon_0^4}{(m - \varepsilon_0^2)^2 + m^2\varepsilon_0^2}\,.$$

Digitized by Google

Man bemerkt sofort, dass $(-\eta_3)$, welches dem $m = 3$ entspricht, stets kleiner ist als das zu $m = 1$ zugehörige $(-\eta_1)$.

Ebenso zeigt sich vermöge der Gleichung (VI), dass für sehr kleine ε_0 die Maasszahl der Schwingungszahl, nämlich ε, kleiner bleibt als das zugehörige $\bar{\varepsilon}$, und dass dieser Unterschied mit wachsendem ε wächst, und zwar bleibt ε_3, welchem $m = 3$ entspricht, gegen $\bar{\varepsilon}$ weniger zurück als $\varepsilon_1 . (m = 1)$. Trägt man auf der Abscissenaxe die Ordnungszahlen der Wurzeln der Gleichung $\bar{\varepsilon} = \operatorname{tg} \bar{\varepsilon}$ auf, und errichtet über ihnen als Ordinaten die Werthe der Wurzeln, so erhält man eine anfangs convex ansteigende, später in eine gerade Linie übergehende Curve, die Schwingungszahlencurve der Gleichung $\bar{\varepsilon} = \operatorname{tg} \bar{\varepsilon}$. Aus dem eben Gesagten folgt daher, dass die entsprechenden Curven für $m = 1$ und $m = 3$ unterhalb dieser Curve verbleiben, und anfangs ihren Lauf verfolgen müssen (vgl. Fig. 2). Dass die Curve 1 unter Curve 3 liegt, zeigt sich auch, wenn man den Ausdruck für die Schwingungsdifferenz bildet.

Man erhält nämlich aus VI, je nachdem $m=1$ oder $m=3$ gesetzt wird:

$$\text{(VIII)} \qquad \varepsilon_3 - \varepsilon_1 = \frac{2\,\vartheta\,\varepsilon_0 (3 + 2\,\varepsilon_0^2 - \varepsilon_0^4)}{(1 - \varepsilon_0^2 + \varepsilon_0^4)(9 + 3\,\varepsilon_0^2 + \varepsilon_0^4)}.$$

Man ersieht hieraus, dass die Schwingungsdifferenz für sehr kleine ε_0, d. h. endliche ε, wächst und zwar derart, dass $(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)/\varepsilon$, d. h. die Differenz der Schwingungszahlen, dividirt durch die Schwingungszahl, constant bleibt und gleich ist der Grösse $2\,\vartheta^2/3$.

β) Endliche oder unendlich grosse ε_0.

Mit Ausnahme des Gebietes, wo $1 + 2\,m\,\vartheta\,f(\omega_0)$ nahe der Null gelegen ist, und das erst im Abschnitt γ untersucht werden soll, ist für alle endlichen oder unendlich grossen ε_0 die Grösse $f(\omega_0)$ (Gl. II) endlich, daher $2\,m\,\vartheta\,f(\omega_0)$ unendlich klein gegen 1. Aus (II) folgt dann, wenn angenähert für $1 + \vartheta / 1 - \vartheta$ geschrieben wird $e^{2\vartheta}$, und wenn unter k eine ganze Zahl verstanden wird:

$$e^{2(\eta + i\varepsilon + \vartheta) - (2k+1)\pi i} = 1 + 2\,m\,\vartheta\,f(\omega_0),$$

oder

$$2(\eta + i\,\varepsilon + \vartheta) - (2\,k + 1)\,\pi\,i = \log\left(1 + 2\,m\,\vartheta\,f(\omega_0)\right) = 2\,m\,\vartheta f(\omega_0).$$

Digitized by Google

Daher

$$\eta + \vartheta = \vartheta\, m \text{ Reell. Theil von } f(\omega_0)$$

$$\varepsilon = (2k+1)\frac{\pi}{2} + m\,\vartheta \text{ Imag. Theil von } f(\omega_0),$$

wobei

$$f(\omega_0) = \frac{(1+\omega_0)^2}{\omega_0^3 + \omega_0^2\, m(1-\vartheta) + \omega_0\, m(1-\vartheta)^2 - m\,\vartheta(1-\vartheta)}.$$

Man ersieht hieraus, dass η eine Grösse von der Ordnung ϑ ist, und dass infolgedessen im Ausdruck für $f(\omega_0)$ bis auf Grössen höherer Ordnung für $\omega_0 \ldots i\,\varepsilon_0$ geschrieben werden darf. Nach Ausführung der Rechnung erhält man, in erster Näherung im Ausdrucke für $f(\omega_0)$ die ϑ weglassend:

$$\text{(IX)} \qquad \varepsilon = (2k+1)\frac{\pi}{2} - m\,\vartheta \cdot \frac{\varepsilon_0^4 + (m-1)\varepsilon_0^2 + m}{\varepsilon_0\left[(m-\varepsilon_0^2)^2 + m^2\varepsilon_0^2\right]}$$

$$\text{(X)} \qquad \eta = -\frac{\vartheta\,\varepsilon_0^4}{m^2\varepsilon_0^2 + (m-\varepsilon_0^2)^2}.$$

Diese Formeln zeigen, dass das logarithmische Decrement für $m = 3$, d. h. $(-\eta_3)$ wieder kleiner ist, als $(-\eta_1)$, dass jedoch beide für $\varepsilon_0 = \infty$ untereinander und der Grösse ϑ gleich werden.

Für sehr grosse ε_0 hat man

$$\varepsilon = (2k+1)\frac{\pi}{2} - \frac{m\,\vartheta}{\varepsilon_0} = (2k+1)\frac{\pi}{2} - \frac{m}{\varepsilon}.$$

Die Curve der Schwingungszahlen weicht hier wieder wenig ab von der Geraden $\varepsilon = (2k+1)\pi/2$ und verläuft unterhalb derselben; sie ist eine Hyperbel, die sich an die Gerade asymptotisch anlegt.

Jedoch liegt hier die Curve $m = 1$ *über* der Curve $m = 3$, sodass die Schwingungsdifferenz $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$ positiv ist.

Bildet man mit Hülfe von (IX), daselbst $m = 1$ und $m = 3$ einführend, den Ausdruck für $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$, so ergiebt sich hierfür wieder der Ausdruck VIII.

Setzt man hierin ε_0 sehr gross voraus, so folgt

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_3 = \frac{2}{\varepsilon}.$$

Die Schwingungsdifferenz nimmt daher in diesem Gebiete sehr grosser ε_0 ab, wenn man zu grösseren Schwingungszahlen aufsteigt, ganz im Gegensatz zu den Gebieten, wo ε_0 unendlich klein und ε endlich ist.

Digitized by Google

γ) Das Gebiet, wo $1 + 2m\vartheta f(\omega_0)$ sehr klein wird, ist durch eine singuläre ausgezeichnete Wurzel der Gl. (II) oder (III) charakterisirt, welcher eine ausserordentlich grosse Bedeutung zukommt. Die cubische Gleichung $Z = 0$ oder

$$\omega_0^3 + \omega_0^2 m(1+\vartheta) + \omega_0 m(1+\vartheta)^2 + m\vartheta(1+\vartheta) = 0$$

hat neben einer realen Wurzel noch zwei complexe $-a' + ib'$ und $-a' - ib'$, wo a' wesentlich positiv und endlich ist, wenn ϑ eine kleine Zahl ist.. Von den beiden letzteren Wurzeln kommt hier nur jene in Betracht, deren Factor im imaginären Theile positiv ist und zwar deshalb, weil dieser Factor ein Maass der positiven Schwingungszahl sein soll; es sei dies die Wurzel $-a' + ib'$.

Setzt man $\omega_0 = -a' + ib'$ in (III) ein, so wird die rechte Seite *genau* Null, die linke ist aber eine ausserordentlich kleine Zahl der Ordnung $\vartheta . e^{-2a'/\vartheta}$.

Denn der Nenner N wird infolge dieser Substitution übergehen in $-2\vartheta\Psi(\omega_0) = -2\vartheta m(1 - a' + ib')^2$.

Es folgt hieraus, dass eine ausgezeichnete Wurzel $-a + ib$ der Gl. (III), existiren muss, die sich von $-a' + ib'$, der Wurzel von $Z = 0$ oder $1 + 2m\vartheta f(\omega_0) = 0$, nur um eine unendlich kleine Grösse der Ordnung $\vartheta . e^{-2a'/\vartheta}$ unterscheiden kann. [1])

---

1) Der Beweis für die Existenz dieser Wurzel lässt sich in dieser Weise führen. Durch die Substitution

$$\omega = -\frac{a'}{\vartheta} + i\frac{b'}{\vartheta} + \xi$$

gewinnt die aufzulösende Gleichung (II) die Form:

$$F_1(\xi) + \frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} e^{-\frac{2a'}{\vartheta}} . e^{+\frac{2ib'}{\vartheta}} . e^{2\xi} = \Phi(\xi) = 0.$$

Dabei ist $F_1(\xi)$ wieder eine rational gebrochene Function von ξ, die offenbar für $\xi = 0$ den Werth Null annimmt. Wir führen ein:

$$\frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} . e^{-\frac{2a'}{\vartheta}} . e^{\frac{2b'i}{\vartheta}} = \varrho,$$

wobei ϱ eine complexe Zahl mit ausserordentlich kleinem Modulus bedeutet. Statt $\Phi(\xi)$ lässt sich schreiben

$$\Phi(\xi) = \varrho + \frac{\xi}{1}\Phi'(o) + \ldots \frac{\xi^n}{n!}\Phi^n_{(o)} + \frac{\xi^{n+1}}{(n+1)!}R(\xi),$$

wobei R den Rest der Reihe bedeutet.

Digitized by Google

Diese ausgezeichnete Wurzel ertheilt dem Verlaufe der Wurzeln der Gleichung (II) oder (III) einen eigenthümlichen Gang; weit weg von diesem Gebiete unterscheiden sich dieselben, wie vordem nachgewiesen wurde, nur um Grössen der Ordnung ϑ von den Wurzeln der Gleichung $\varepsilon = \operatorname{tg} \varepsilon$, deren Curve der Schwingungszahlen eine gerade Linie ist. In der Nähe dieser singulären Wurzel wird der Unterschied ein endlicher. Es lässt sich dies folgendermaassen beweisen.

Wir setzen

$$Z = F(\omega_0) + i\,\Psi(\omega_0) = P + i\,Q\,, \quad \Psi(\omega_0) = p + i\,q.$$

Dabei sind P, Q, p, q reale Functionen von ε und η.

Es folgt dann aus (III):

$$e^{2(\eta + i\varepsilon)} = \frac{\vartheta - 1}{\vartheta + 1} \cdot \frac{P + i\,Q}{P - 2p\vartheta + i\,(Q - 2q\vartheta)}$$

und daraus

$$\text{(XI)} \qquad \operatorname{tg} 2\varepsilon = \frac{2\vartheta(Pq - Qp)}{P^2 + Q^2 - 2\vartheta(Pq + Qp)}\,;$$

$$\text{(XII)} \qquad e^{4\eta} \cdot \left(\frac{1 + \vartheta}{1 - \vartheta}\right)^2 = \frac{P^2 + Q^2}{(P - 2p\vartheta)^2 + (Q - 2q\vartheta)^2}\,.$$

In grösserer Entfernung vom ausgezeichneten Werthe ist P und Q endlich, daher $\operatorname{tg} 2\varepsilon$ eine Grösse der Ordnung ϑ. Die Werthe des 2ε unterscheiden sich daher wenig von einem ganzen Vielfachen von π, der Werth des ε in Uebereinstimmung mit den vorhergehenden Erörterungen unendlich wenig von $(2k + 1)\pi/2$. Im singulären Punkte ist bis auf Grösse der Ordnung $\vartheta e^{-2a/\vartheta}$, $P = 0$, $Q = 0$, daher an derselben Stelle die Grösse

$$\operatorname{tg} 2\varepsilon = -\frac{Pq - Qp}{Pp + Qq}$$

unter allen Umständen endlich.

Wir substituiren nun $\xi = a_1 \varrho + a_2 \varrho^2 + \ldots a_n \varrho^n$ in $\Phi(\xi)$, und bestimmen die n-Coefficienten derart, das alle Potenzen von ϱ bis zur $n$ten ausfallen. Es verbleibt dann $\Phi(\xi) = \varrho^{n+1} A + \varrho^{n+2} B + \ldots$, wobei A, $B \ldots$ endliche Grössen sind. Es bedeutet dies, dass sich ein Rechenverfahren angeben lässt, vermittels dessen der Modulus von $\Phi(\xi)$ beliebig klein gemacht werden kann, da ja ϱ unendlich klein ist, und n eine beliebig wählbare ganze Zahl vorstellt. Ganz in diesem Sinne beweist man auch in der Theorie der algebraischen Gleichungen *nicht*, dass es eine Wurzel giebt, welche das Polynom Null macht, sondern das sich zu einem Werthe, welcher den Modul zu einem nothwendig vorhandenen Minimum macht, immer ein Werth angeben lässt, welcher ihn noch kleiner macht.

Zur Bestimmung von ε kann man folgendes graphische Verfahren einschlagen. Man löse Gleichung (XII) nach η auf, dieses substituire man in P, Q, p, q und berechne aus (XI) $\operatorname{tg} \varepsilon$.

Dann erhält man zur Bestimmung von ε die Gleichung:

$$\text{(XIII)} \qquad \operatorname{tg} \varepsilon = \Omega(\varepsilon).$$

Die Werthe des ε, welche der Gleichung (XIII) genügen, sind offenbar die Abscissen ε der Durchschnittspunkte der Curven $y = \operatorname{tg} \varepsilon$ und $y = \Omega(\varepsilon)$.

Zufolge dem früher Gesagten kann sich in Gebieten, welche dem singulären Punkte nicht sehr nahe liegen, die Curve $y = \Omega(\varepsilon)$ nur um Grössen der Ordnung ϑ von der geraden Linie $y = \varepsilon$ unterscheiden, und dies gilt bis in Gebiete hinein, wo ε_0 endlich, daher ε unendlich gross wird. Im singulären Punkte, wo ε_0 bis auf Grössen höherer Ordnung den Werth $\sqrt{3}/2$ erreicht, wie später nachgewiesen werden wird, ist $\operatorname{tg} 2\varepsilon$, daher auch $\operatorname{tg} \varepsilon$ *endlich* und die Curve $y = \Omega(\varepsilon)$, welche sich bis daher entlang der Geraden $y = \varepsilon$ von der Axe $y = 0$ um unendlich grosse Ordinaten entfernt hatte, nähert sich dieser Axe bis auf endliche Strecken, ihre Ordinate sinkt von einem nothwendig vorhandenen sehr grossen Maximum bis zu einem im singulären Punkte vorhandenen Minimum herab, um von da ab wieder zur Leitcurve $y = \varepsilon$ anzusteigen.

Versinnlicht man sich All das Gesagte graphisch, so findet man, dass auf dem fallenden Zweige der Curve die Abscissen der Durchschnittspunkte von $\Omega(\varepsilon)$ mit den einzelnen Zweigen der Tangentencurve, daher auch die Schwingungszahlen immer mehr und mehr zusammenrücken, sodass die Differenz der Schwingungszahlen zweier aufeinander folgender Spectrallinien, welche bis daher sich wenig von π unterschied, immerfort kleiner und schliesslich um Endliches kleiner wird, als π. Nach Durchgang durch den singulären Punkt rücken die Schwingungszahlen auseinander und ihre Differenz wird schliesslich wieder π. Construirt man nun über der Abscissenaxe der Ordnungszahlen die Curve der Schwingungszahlen, so wird man finden, dass entsprechend dem fallenden Zweige von $\Omega(\varepsilon)$ die Curve der Schwingungszahlen immer weniger und weniger steigt und zwar bis zu einem Punkte, wo ihre Neigung zur Abscissenaxe ein Minimum wird, um von da ab wieder stärker zu steigen,

Digitized by Google

bis schliesslich die Steigung wieder constant wird. Wir werden zeigen, dass für kleine ϑ die Curve im besagten Minimum sogar horizontal wird und werden allsogleich nachweisen, dass es im Gegensatze zu den empirischen Curven der Schwingungszahlen, welche nur durch wenige Punkte gelegt werden können und deshalb einen Zweifel an der Eindeutigkeit derselben offen lassen, eine *einzige theoretische* Curve der Schwingungszahlen gibt. Wir präcisiren diesen Ausspruch folgendermaassen: *Ordnen wir einer bestimmten Schwingungszahl die übrigens beliebig grosse Ordnungszahl k zu, und den folgenden, bez. vorangehenden Schwingungszahlen die ganzen Zahlen $k \pm 1$, $k \pm 2 \ldots$, so gibt es eine einzige theoretische Curve $\varepsilon = \varphi(k)$, welche die Eigenschaft besitzt, dass wenn für die continuirlich veränderliche Grösse k ganze Zahlen gesetzt werden, ihre Ordinaten die Schwingungszahlen ergeben.*

Die Neigung dieser Curve erreicht in einem bestimmten Punkte ein Minimum und zwar ein derartiges, dass die Richtungstangente ebendaselbst bis auf Grössen der Ordnung $e^{-2a/\vartheta}$ der Null gleich wird. Weil, wie später gezeigt werden wird, $2a$ entsprechend den Fällen $m = 1$ und $m = 3$ gleich ist 1 oder 3, so wird auch für mässig kleine ϑ die theoretische Curve der Schwingungszahlen in diesem Minimum horizontal werden. Der weiteren Untersuchung schicken wir die Discussion des Werthes

$$Y = \frac{2\, m\, \vartheta\, f'(\omega_0)}{1 + 2\, m\, \vartheta\, f(\omega_0)}$$

voraus. Es ist:

$$1 + 2\, m\, \vartheta\, f(\omega_0) = \frac{F(\omega_0) + \vartheta\, \Psi'(\omega_0)}{F(\omega_0) - \vartheta\, \Psi'(\omega_0)} = \frac{Z}{N}.$$

Daraus folgt:

$$Y = \frac{d\, Z}{d\, \omega_0} \cdot \frac{1}{Z} - \frac{d\, N}{d\, \omega_0} \cdot \frac{1}{N} = \frac{2\, \vartheta\, [F \,.\, \Psi'' - \Psi' \,.\, F']}{(F + \vartheta\, \Psi')(F - \vartheta\, \Psi')}.$$

Im singulären Punkte $\omega_0 = -a + ib$ ist

$$(F + \vartheta\, \Psi') = -\frac{1+\vartheta}{1-\vartheta}(F - \vartheta\, \Psi')\, e^{-\frac{2a}{\vartheta} + \frac{2b}{\vartheta} i},$$

sodass an passender Stelle für F geschrieben werden kann $-\vartheta\, \Psi'$. Zufolge dieser Festsetzung ist

$$Y = \frac{F' + \vartheta\, \Psi''}{2\, \vartheta\, \Psi'} \cdot \frac{1-\vartheta}{1+\vartheta} \cdot e^{\frac{2a}{\vartheta} - \frac{2bi}{\vartheta}}.$$

Digitized by Google

Daraus folgt, weil

$$F' + \vartheta \Psi' = \frac{dZ}{d\omega_0}$$

ebenso wie Ψ endlich bleibt für $\omega_0 = -a + ib$, dass

$$\frac{2 m \vartheta^2 f'(\omega_0)}{1 + 2 m \vartheta f(\omega_0)}$$

im singulären Punkte unendlich gross wird, wie $e^{2a/\vartheta}$.

Um zuvörderst die Existenz der theoretischen Schwingungszahlencurve nachzuweisen, verfahren wir folgendermaassen. Wir wollen unter k eine beliebige positive oder negative Zahl verstehen, und untersuchen die Eigenschaften der Umkehrfunction $\omega = \varphi(k) + i\chi(k)$, welche sich aus der Relation

$$\text{(XIII)} \qquad e^{2\omega - (2k+1)\pi i} = \frac{1-\vartheta}{1+\vartheta} \cdot \left(1 + 2 m \vartheta f(\omega_0)\right)$$

herleiten lässt.

Durch Differentiation nach k bekommen wir

$$\text{(XIV)} \qquad \frac{d\omega}{dk} = \frac{\pi i}{1 - \dfrac{m \vartheta^2 f'(\omega_0)}{1 + 2 m \vartheta f(\omega_0)}}.$$

Die rechte Seite ist eine rationale gebrochene algebraische Function; daher ist $d\omega/dk$ eine eindeutige Function $\psi(\omega)$ von ω.

Wir setzen nun für k irgend einen beliebigen realen Werth und lösen die Gleichung (XIII) nach ω auf. Die unendliche Reihe der Wurzeln, welche zu diesem k gehören, sei $\omega_1, \omega_2 \ldots \omega_m, \omega_n \ldots$ Wir wählen eine beliebige ω_m heraus; der zugehörige Werth des $d\omega/dk$ ist offenbar $\psi(\omega_m)$ und gestattet eindeutig die Berechnung des zu $k + dk$ gehörigen Werthes $\omega_m + d\omega_m$. So fortfahrend bekommen wir *einen* Zweig der vieldeutigen Function $\omega = \varphi(k) + i\chi(k)$.

Da nun demselben Ausgangswerthe des k eine andere Wurzel ω_n als Ausgangswerth zugeordnet werden kann, so erhalten wir im allgemeinen unendlich viele Umkehrfunctionen $\omega = \varphi(k) + i\chi(k)$ der Gleichung (XIII).

Wir werden jedoch nachweisen, dass sie alle congruent sind, und durch passende Veränderung des k um eine ganze Zahl zur Coincidenz gebracht werden können.

Zu diesem Zwecke fixiren wir den Lauf *zweier* beliebiger Zweige $\omega = \varphi(k) + i\chi(k)$ und zwar des $m$ten und $n$ten.

Digitized by Google

Wir untersuchen zuerst den Werth des ω im $n$ten Zweige, jedoch im Argumente k', welches von dem Ausgangsargument k um eine *ganze* Zahl $k' - k$ verschieden ist.

Offenbar bekommt man aus der Gleichung (XIII), in welcher für $k \ldots k'$ geschrieben wurde, *dieselbe* Reihe der Wurzeln, welche dem Ausgangswerthe k entsprach. Es wird daher auf dem $n$ten Zweige, allerdings für ein um eine ganze Zahl $k' - k$ verschiedenes Argument k' sicherlich einer der Ausgangswerthe des ω anzutreffen sein, welcher bei dem ursprünglichen k irgend einem anderen $m$ten Zweige zugeordnet wurde. Da nun die Fortsetzung der ω-Curve durch die Function $\psi(\omega)$ immer in eindeutiger Weise erfolgen muss und durch den jeweiligen Werth des ω bestimmt ist, so folgt daraus, dass der $n$te Zweig mit einem anderen $m$ten Zweige vollständig congruent ist, oder mit anderen Worten, dass in einem $n$ten Zweige dieselben Werthe der ω aufeinander folgen, wie im $m$ten, nur mit dem Unterschiede, dass die *gleichen* ω zugehörigen Argumente sich um dieselbe ganze Zahl unterscheiden.

Wählen wir daher ein bestimmtes k, so lassen sich die Umkehrfunctionen der Gleichung (XIII) schreiben in der Form

$$\omega = \varphi(k+n) + i\chi(k+n),$$

wobei n eine beliebige ganze Zahl bedeutet.

Die unendliche Vieldeutigkeit der sonst congruenten Umkehrfunctionen hat einen formell analytischen Grund. Wir hatten nämlich *denselben* Ausgangswerth des k *verschiedenen* Wurzeln der Gleichung (XIII) zugeordnet, oder mit anderen Worten, wir hatten *identischen* ω-Werthen in den verschiedenen Zweigen der Umkehrfunctionen verschiedene, allerdings nur um ganze Zahlen differirende k-Werthe zugeschrieben.

Vom physikalisch-sachlichen Standpunkte aus sagen alle Umkehrfunctionen ein und dasselbe aus. Ihrer Congruenz wegen ist in allen Zweigen das zu einem bestimmten ω gehörende Argument $k+n$ vollkommen identisch. Daher besagen diese Umkehrfunctionen, dass, wenn man einem bestimmten ω ein bestimmtes Argument $k' = k+n$ willkürlich zuordnet, sich eine und nur eine Function dieses Argumentes angeben lässt, welche die Reihe der Wurzeln der Gleichung (II) angiebt, wenn man das Argument k' die aufeinander ganzen Zahlen annehmen

Digitized by Google

lässt. In der That geht (XIII) in (II) über, wenn unter k, daher auch unter $k' - n$, oder k' eine ganze Zahl verstanden wird.

Durch Trennung des Imaginären und Reellen finden wir, kürzehalber statt k' k schreibend:

$$\varepsilon = \varphi(k) \qquad \eta = \chi(k),$$

und damit den Satz:

Ordnet man einer Schwingungszahl irgend eine ganze Zahl als Ordnungszahl zu, so existirt eine einzige Curve der Schwingungszahlen mit dem continuirlich veränderlichen Argument k von der Eigenschaft, dass sie für ganzzahlige Argumente $k \pm 1$, $k \pm 2$ etc. die betreffenden Schwingungszahlen ergiebt. Genau derselbe Ausspruch gilt von der Curve der logarithmischen Decremente.

Im singulären Punkte ist laut (XIV) und vermöge der Eigenschaft der Grösse $Y \ldots d\omega / dk$ der Null gleich bis auf Grössen der Ordnung $e^{-2a/\vartheta}$, und dasselbe gilt von $d\varepsilon / dk$ und $d\eta / dk$.

Damit sind unsere früheren Aussprüche gerechtfertigt.

Zur näherungsweisen Bestimmung der singulären Elemente $\omega \vartheta = \omega_0 = -a + ib$ dient die Gleichung:

$$Z = \omega_0^3 + m\,\omega_0^2 (1 + \vartheta) + m\,\omega_0 (1 + \vartheta)^2 + m\,\vartheta (1 - \vartheta) = 0.$$

Setzt man $\omega_0 = (1 + \vartheta)\,\sigma_0$, so hat man einfacher

$$\sigma_0^3 + m\,\sigma_0^2 + m\,\sigma_0 + \frac{m\,\vartheta}{(1 + \vartheta)^2} = 0.$$

Mit einer für die folgenden Zwecke ausreichenden Genauigkeit (bis auf Grössen ϑ^2) kann man setzen:

$$\sigma_0 = -\frac{m}{2} + \frac{i\sqrt{3}}{2} + \vartheta \,.\, \varrho\,,$$

wobei

$$\varrho = \frac{2}{(1 + \vartheta)^2} \cdot \frac{4 - m - i\sqrt{3}}{(4 - m)^2 + 3}.$$

Daraus folgt:

$$-a + ib = (1 + \vartheta)\left(-\frac{m}{2} + \frac{i\sqrt{3}}{2}\right) + \frac{2\,\vartheta}{1 + \vartheta}\,\frac{4 - m - i\sqrt{3}}{(4 - m)^2 + 3},$$

oder entsprechend den Fällen $m = 1$, $m = 3$;

Digitized by Google

$$a_1 = (1 + \vartheta)\frac{1}{2} - \frac{\vartheta}{2(1 + \vartheta)}, \quad b_1 = (1 + \vartheta)\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{2\vartheta}{(1 + \vartheta)} \cdot \frac{\sqrt{3}}{12},$$

$$a_3 = (1 + \vartheta)\frac{3}{2} - \frac{\vartheta}{2(1 + \vartheta)}, \quad b_3 = (1 + \vartheta)\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{2\vartheta}{1 + \vartheta} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4}.$$

Wir folgern daraus, dass im singulären Punkte die Maasszahl des logaritmischen Decrements unendlich gross ist von der Ordnung $1/\vartheta$, während sie ausserhalb dieses Gebietes unendlich klein ist von der Ordnung ϑ, und zwar ist das Decrement a_3 etwa dreimal grösser als jenes a_1, während ausserhalb die Decremente sich umgekehrt verhalten. Demzufolge hat die Curve der Decremente etwa folgende Form (Fig. 1), wobei die gestrichelte Curve $m = 1$ entspricht.

Im singulären Punkte ist zudem das Verhältniss zwischen Decrement und Schwingungszahl eine endliche Grösse; es werden

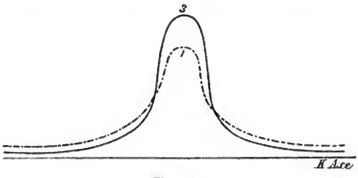


Fig. 1.

daher diese Schwingungen äusserst schnell gedämpft, und sind vielleicht deshalb der Beobachtung nicht mehr zugänglich. Sie spielen vielmehr die Rolle einer localen mathematischen Limite, die in Wirklichkeit nicht erreicht wird. Dies ist der Sinn der Kayser-Runge'schen Formel vom Standpunkte unserer Theorie. Die Ungleichheit der logaritmischen Decremente setzt sich anfangs fort ins Gebiet kleinerer Schwingungszahlen, schliesslich werden sie gleich, und gehen wieder auseinander, bleiben jedoch klein. Ein Schluss aus der Verschiedenheit der Decremente auf die Verschiedenheit der Helligkeit zweier Componenten einer Doppellinie lässt sich mit Sicherheit allerdings nicht führen, da es ja vor allem auf die Energiezufuhr beim Leuchten ankommt. Eine Glocke und eine Orgelpfeife können gleich stark tönen trotz der so verschiedenen Schnelligkeit des Verklingens.

Uebrigens ändert sich das Decrement vom singulären Punkt aus äusserst rasch. Es entspreche dem letzteren die Wurzel

Digitized by Google

ω, und einer beliebigen anderen Schwingungszahl die Wurzel ω', von der nur die Eigenschaft vorausgesetzt werden soll, dass der Modul von $\omega' - \omega$ endlich oder unendlich klein sein soll, sodass *unendlich kleine* ϑ vorausgesetzt, für $1 + 2m\vartheta f(\omega'_0)$ $= 1 + 2m\vartheta f'(\omega'\vartheta) \ldots 1 + 2m\vartheta f(\omega_0) + 2m\vartheta^2 f''(\omega_0)(\omega' - \omega)$ gesetzt werden darf. Aus der leicht herleitbaren Relation:

$$e^{2(\omega - \omega')} = 1 + \frac{2m\vartheta f'(\omega_0)}{1 + 2m\vartheta f(\omega_0)} \cdot (\omega' - \omega)$$

folgt, weil der Factor von $\omega' - \omega$ unendlich gross ist von der Ordnung $e^{2a/\vartheta}$, dass sich keine *Wurzel* ω' von der Eigenschaft angeben lässt, dass der Modul von $\omega' - \omega$ endlich oder unendlich klein wäre. Auch die dem singulären Werthe nächstgelegenen Wurzeln theilen diese Eigenschaft, und weil aus der oben angeführten graphischen Methode zur Auffindung der Werthe des ε hervorgeht, dass diese ε sich nicht um unendlich grosse Beträge ändern können, so muss es wohl der Werth η sein, der sich hier so rasch ändert. Infolge dieser Eigenschaft erfährt die Curve der Schwingungszahlen, die bis an die der singulären nächstbenachbarte Ordnungszahl heran, nahezu eine gerade Linie war, eine plötzliche Wendung im Sinne des Horizontalwerdens. Dieser auffällige Character der Curve bleibt natürlich auch bei kleinen, wenn auch nicht unendlich kleinen ϑ bestehen. Sehr deutlich zeigt sich dies in den Hauptserien, in welchen auf dichtgedrängte Linien im Blau und Violett plötzlich eine Linie in Gelb, Roth oder Ultraroth fällt. Es ist dies die Linie $n = 3$ in der Kayser-Runge'schen Hauptserie. Vermuthlich besteht auch bei den Nebenserien, jedoch erst tief im Ultraroth etwas ähnliches.

Man hat keinen Grund gegen die Annahme, dass sich die beiden singulären Schwingungszahlen ε_1 und ε_3 als zu derselben Ordnungszahl k zugeordnete Grössen entsprechen.

Die Schwingungsdifferenz ist hier gegeben durch

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_3 = \frac{1}{1 + \vartheta} \frac{\sqrt{3}}{3} = \frac{\sqrt{3}}{3}.$$

Unendlich kleine ϑ vorausgesetzt, ist an allen anderen Orten die Schwingungsdifferenz gegeben durch (VIII.) Man ersieht hieraus, dass $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$ positiv ist für kleine ε_0, während im singulären Punkte das Gegentheil eintritt. Es folgt daraus, dass sich die Curven der Schwingungszahlen $m = 1$ und $m = 3$

Digitized by Google

schneiden müssen und zwar, ehe der singuläre Werth $\varepsilon_0 = \sqrt{3}/2 = 0.866$ erreicht wird.

Der Gang der Grösse $\varepsilon_1 - \varepsilon_3$, berechnet nach Formel VIII ist in der folgenden Tabelle dargestellt:

Gebiet ε_0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$(\varepsilon_3 - \varepsilon_1) : \vartheta$	0,060	0,14	0,224	0,324	0,437	0,561	0,673	0,736	0,719	0,615

Die Interpretation führt zu Folgendem:

Zwischen $\varepsilon_0 = 0,8$ und 0,9 liegt das singuläre $\varepsilon_0 = 0,866$. Hier wird die Formel VIII plötzlich unbrauchbar. Noch in endlicher Entfernung von diesem Werthe bei $\varepsilon_0 = 0,827$ erreicht $(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)/\vartheta$ ein Maximum und sinkt, wie wir wissen, bis 0 im nothwendig vorhandenen Schnittpunkte der zwei Curven $m = 3$, $m = 1$. Diesem Schnitte A, welchem ein Zeichenwechsel von $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$ folgt, muss im nächsten Gebiete des singulären Punktes noch ein Schnittpunkt C folgen, weil über $\varepsilon_0 = 0,9$ hinaus $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$ wieder positiv ist und zwar bis zum Werthe $\varepsilon_0 = 1,22$, wo wieder ein Zeichenwechsel eintritt.

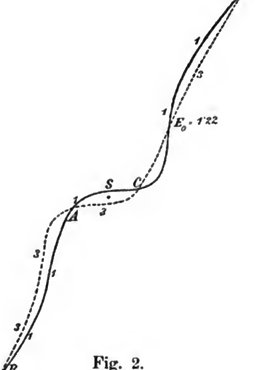


Fig. 2.

Fig. 2, in welcher die ausgezogene Linie dem Falle $m = 1$, die punktirte jenem $m = 3$ entspricht, gibt eine beiläufige Vorstellung von dem Laufe der zwei Curven $m = 1$, $m = 3$, wenn ϑ abstract klein ist.

Von physikalischem Interesse ist bloss der Lauf beider Curven bis zum singulären Punkte, der in ähnlicher Weise bestehen muss, auch wenn ϑ nicht mehr unendlich klein ist. Vor allem constatiren wir die Nothwendigkeit eines Maximums der Schwingungsdifferenz zwischen den Punkten A und B, daher einen Ort nahezu constanter Schwingungsdifferenzen. Abstract kleine ϑ vorausgesetzt fanden wir, dass $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$ anfangs schnell, später langsamer wächst, bis bei $\varepsilon_0 = 0,827$ das

Digitized by Google

Maximum, etwa 0,736 ϑ erreicht wird. Von da ab sinkt diese Differenz äusserst schnell, weil sie knapp vor dem bei $\varepsilon_0 = 0,866$ gelegenen singulären Werthe durch die Null hindurchgehen muss. Dieser starke Abfall der Differenz ist nothwendig, weil ja nach Ueberschreitung des Wertes Null sich im singulären Punkt selbst eine sehr grosse Differenz einstellen muss. Ist nun ϑ nicht mehr unendlich klein, sondern nur klein, so wird der Unterschied zwischen $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$ im singulären Punkte und den Werthen ausserhalb viel kleiner sein, der Ort des Maximums zwischen AB wird zu kleineren Werthen des ε_0 herabrücken und das Maximum der Schwingungsdifferenz selbst wird weit kleiner sein, sodass der oben angegebene Werth 0,736 ϑ als eine *obere* Grenze desselben anzusehen ist. Dies gestattet, eine *untere* Grenze der ϑ zu finden.

Das Gesagte ist auch vom rechnerischen Standpunkte klar. Für abstract kleine ϑ reicht die Giltigkeit der Formel (VIII) sicherlich bis $\varepsilon_0 = 0,827$, weil dieser Werth von $\varepsilon_0 = 0,866$ um eine Grösse verschieden ist, die noch sehr gross ist gegen ϑ. Je grösser nun ϑ wird, desto weiter weg vom singulären Werthe $\varepsilon_0 = 0,866$ liegen die Grenzen des Gebietes, ausserhalb dessen (VIII) noch giltig bleibt. Wir ordnen dem in der Nähe des Maximums gelegenen Gebiete die Nebenserie zu. Bezeichnet man mit $N_3 - N_1$, die in der Nähe des Maximums constante Schwingungsdifferenz im sec/Masse, mit R den Kugelradius in cm, so ist

$$N_3 - N_1 = \frac{V . \vartheta (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)}{2 \pi R}.$$

Für $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$ ist dann der Werth zu setzen, für welchen das Maximum erreicht wird. Wir setzen von ihm voraus, er trete für einen speciellen Werth des $\varepsilon_0 = \varepsilon_0'$ ein und sei $= \vartheta \psi (\varepsilon_0')$. ε_0' liegt zwischen 0 und 0,866, und ist dem Obigen zufolge jedenfalls $\psi(\varepsilon_0')$ kleiner als 0,736 anzunehmen.

Andererseits setzen wir voraus, der Grenzwerth $N\infty$, welcher sich aus den Kayser-Runge'schen Formeln für $n = \infty$ extrapoliren lässt, sei identisch mit dem aus unserer Theorie folgenden Grenzwerthe, der localen Limite von N,

$$N\infty = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\vartheta}\right) \cdot \frac{V . \vartheta}{2 \pi R}.$$

Digitized by Google

Hieraus ergiebt sich:

$$\frac{N_3 - N_1}{N\infty} = \frac{2\,\psi(\varepsilon_0')\,\vartheta^2}{\sqrt{3}}.$$

Setzt man hierin für $\psi(\varepsilon_0')$ seine obere Grenze, so ergiebt sich mit Hülfe der aus Kayser-Runge'schen Abhandlung entlehnten Werthe des $(N_3 - N_2)/N\infty$

$$N_a : \frac{17{,}2}{24476}, \qquad K : \frac{56{,}8}{21991}, \qquad R_b : \frac{234{,}4}{20939}, \qquad C_s : \frac{545{,}0}{19743}$$

für die ϑ^2 oder $1/K$ folgende untere Grenze

$$\frac{1}{1208}, \quad \frac{1}{329}, \quad \frac{1}{75{,}9}, \quad \frac{1}{30{,}8}.$$

Ist, wie eben vorausgesetzt wurde, der Ort des Maximums (ε_0') für alle diese Metalle identisch[1]), so ergiebt sich für die ϑ^2 oder für $1/K$, die reciproke Dielectricitätszahl der Kugelmasse gegenüber dem Aether, das Verhältniss: $1:3{,}69:15{,}9:39{,}3$, und für $1/\sqrt{K} \ldots 1:1{,}9:4:6{,}2$, während die Atomgewichte sich verhalten wie $1:1{,}7:3{,}7:5{,}8$.

Nach Kayser und Runge verhalten sich die Wurzeln aus den Schwingungsdifferenzen der 4. Leichtmetalle wie die Atomgewichte. Diesen Satz als genau vorausgesetzt, müssten sich nach unserer Theorie die reciproken Dielectricitätszahlen, jedoch durch den Kugelradius dividirt, verhalten, wie die Quadrate der Atomgewichte. Die physikalische Bedeutung dieses Ausspruches ist allerdings nicht klar. Aus den für $N\infty$ angenommenen Werthen und der oben angegebenen Formel lässt sich der Kugelradius direct berechnen. Man findet, dass derselbe von Li zu Cs steigt, also in demselben Sinne wie die Atomgewichte.

Fall *n*. Wier können uns hier kürzer fassen.

Setzt man in den Formeln $(\sigma_1\ \sigma_2)$ bez. $\sigma_4 \ldots 3x + 3\omega$

---

1) In dieser für kleine ϑ plausiblen Annahme spricht sich die Aehnlichkeit der Spectra aus: „Correspondirende Schwingungszahlen in verschiedenen Spectren sind dieselben aliquoten Theile der Grenzwerthe." An dem später erörterten Beispiele der Linien $n = 3$ in der Hauptserie lässt sich diese Annahme recht genau durch Vergleich der Wellenlängen verificiren. Von einer mathematisch genauen Aehnlichkeit der Spectra kann keine Rede sein, weil ausser R noch ϑ massgebend ist.

Digitized by Google

$+\omega^2 x = y$, so reduciren sich beide auf eine gemeinschaftliche Gleichung:

$$\text{(XVI)} \quad \frac{y}{\omega^3 + m y + \frac{\omega^2}{\omega^2 + 3}(y - 3\omega)} = \frac{\vartheta^2 (3 + 3\omega_0 + \omega_0^2)}{m(3 + 3\omega_0 + \omega_0^2) + \omega_0^2 + \omega_0^3}.$$

Es entspricht dabei der Formel (σ_4) $m = 2$, der Formel $(\sigma_1 \sigma_2)$ $m = 5$.

Ist $\vartheta = 0$, d. h. der die Kugel umgebende Aether polarisationsfrei, so ist in beiden Fällen

$$\text{(XVIa)} \qquad y = 3\omega + (3 + \omega^2)\frac{e^{-\omega} - e^{\omega}}{e^{-\omega} + e^{\omega}} = 0.$$

Durch die Substitution $y = \varepsilon i$ erhält man zur Bestimmung der Wurzel ε die Relation

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{3\varepsilon}{3 - \varepsilon^2}.$$

Die stets reellen Wurzeln dieser Gleichung sind Abscissen der Durchschnittspunkte der beiden Curven

$$y = \operatorname{tg} \varepsilon \text{ und } y = \frac{3\varepsilon}{3 - \varepsilon^2}.$$

Durch graphische Construction findet man, dass die erste Wurzel vor 2π gelegen ist und dass sich die folgenden umsomehr dem Werthe $k\pi$ nähern, je grösser k gewählt wird. Die Curve der Schwingungszahlen ist in Gebieten grösserer ε eine gerade Linie.

Ist ϑ klein und wie wir annehmen wollen, sehr klein, so entstehen Doppellinien, da die Curven $m = 2$ und $m = 5$ auseinanderfallen.

Aus Formel (XVI) bekommt man wieder:

$$\text{(XVII)} \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \cdot e^{2\omega} = 1 + 2\vartheta \\ \cdot \dfrac{\omega_0^4(1+m) + 6\omega_0^3 m + 3\omega_0^2 m(4+\vartheta^2) + 9\omega_0 m(1+\vartheta^2) + 9m\vartheta^2}{\omega_0^5 + \omega_0^4(1-\vartheta)(1+m) + 3\omega_0^3 m(1-\vartheta)^2 + 3\omega_0^2 m(1-\vartheta)(1+\vartheta^2-3\vartheta) - 9\omega_0 m\vartheta(1-\vartheta)^2 + 9m\vartheta^2(1-\vartheta)} \end{array} \right.$$

Im Gebiete sehr grosser ω_0 ist

$$\frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \cdot e^{2\omega} = e^{2(\omega+\vartheta)} = 1 + \frac{2\vartheta(1+m)}{\omega_0} = 1 + \frac{2\vartheta(1+m)}{\omega}.$$

Setzt man hierin $\omega = \eta + i\varepsilon$, so folgt

$$e^{2(\eta+\vartheta)} \cos 2\varepsilon = 1 + \frac{2(1+m)\eta}{\eta^2 + \varepsilon^2}, \quad \varepsilon^{2(\eta+\vartheta)} \sin 2\varepsilon = -\frac{2(1+m)\varepsilon}{\eta^2 + \varepsilon^2}.$$

Digitized by Google

Weil ε^2 sehr grosse Werthe besitzt, wird sehr angenähert $\eta = -\vartheta$, und $\varepsilon = k\pi - (m + 1/\varepsilon)$.

Für die Schwingungsdifferenz zusammengehöriger Linien $\varepsilon_2 - \varepsilon_5$ ergiebt sich der Werth $3/\varepsilon$.

Man kann Formel (XVII) auch folgendermaassen schreiben:

$$e^{2\omega} = \frac{(1-\vartheta)f(\omega_0, +\vartheta)}{(1+\vartheta)f(\omega_0, -\vartheta)},$$

$$f(\omega_0, \vartheta) = \omega_0^5 + \omega_0^4(1+\vartheta)(1+m) + 3\,\omega_0^3\, m(1+\vartheta)^2$$
$$+ 3\,\omega_0^2 m(1+\vartheta)(1+\vartheta^2+3\vartheta) + 9\,m\,\omega_0\,\vartheta(1+\vartheta)^2 + 9\,m\,\vartheta^2(1+\vartheta).$$

Ersichtlich existirt wieder eine singuläre Lösung $-a+ib$, welche bis auf Grössen der Ordnung e^{-2a}/ϑ zusammenfällt mit einer Wurzel der Gleichung $f(\omega_0, +\vartheta) = 0$.

Man kann diese letztere angenähert lösen, indem man zuerst die Wurzel der Gleichung

$$\omega_0^2(\omega_0^3 + \omega_0^2(1+m) + 3\,\omega_0\, m + 3\,m) = 0$$

aufsucht, diese Wurzel dann um ein Glied der Ordnung ϑ vermehrt und letzteres so bestimmt, dass $f(\omega_0, \vartheta) = 0$ bis auf Grössen der Ordnung ϑ^2 befriedigt wird.

Hier genügt, um den Gang der Schwingungsdifferenz und des logarithmischen Decrementes kennen zu lernen schon die Kenntniss der Wurzeln der Gleichung $\omega_0^3 + \omega^2(1+m) + 3\omega_0 m + 3\,m = 0$, da die imaginären Theile der singulären Wurzeln (für $m = 2$ und $m = 5$) hier nicht zusammenfallen, wie es in der Gruppe $n = 2$ der Fall war.

Je nachdem man $m = 2$ oder $m = 5$ setzt, ergiebt sich

$$m = 2, \quad \omega_0 = -0{,}702 + i\,1{,}806,$$
$$m = 5, \quad \omega_0 = -1{,}827 + i\,1{,}766.$$

Es folgt daraus bis auf Grössen, welche gegen die beibehaltenen klein sind:

$$\eta_5 = -\frac{1{,}827}{\vartheta}, \quad \varepsilon_5 = \frac{1{,}766}{\vartheta},$$

$$\eta_2 = -\frac{0{,}702}{\vartheta}, \quad \varepsilon_2 = \frac{1{,}806}{\vartheta}.$$

Ersichtlich sind die logarithmischen Decremente wieder sehr gross und stark ungleich; desgleichen ist die Schwingungsdifferenz gegenüber jener im Falle $n = 2$ sehr gross,

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_5 = 0{,}04/\vartheta.$$

Digitized by Google

In Gebieten sehr kleiner ω_0 unterscheiden sich die Wurzeln von (XVI) nur sehr wenig von jenen $\overline{\omega}$ der Gleichung (XVIa). Durch eine näherungsweise Berechnung findet man:

$$\omega = \omega - \frac{\omega \vartheta^2 (3 + 3\overline{\omega}_0 + \overline{\omega}_0^2)}{\omega_0^3 + \omega_0^2(1+m) + 3\omega_0 m + 3m},$$

oder für $\overline{\omega} = i\varepsilon_0 = i\varepsilon_0$ gesetzt

$$\eta + i\varepsilon = \omega = i\varepsilon_0 - \frac{\vartheta \varepsilon_0^6 + i\varepsilon_0(9m + 3\varepsilon_0^2 m - 3\varepsilon_0^2 + \varepsilon_0^4 m - 2\varepsilon_0^4)}{[3m - \varepsilon_0^2 - m\varepsilon_0^2]^2 + \varepsilon_0^2(3m - \varepsilon_0^2)^2}.$$

Daraus folgt

$$\text{(XVIII)} \qquad \eta = - \frac{\vartheta \varepsilon_0^6}{[3m - \varepsilon_0^2 - m\varepsilon_0^2]^2 + \varepsilon_0^2[3m - \varepsilon_0^2]^2}.$$

Durch Discussion dieser Formel und mit Rücksicht auf die Werthe der singulären η findet man, dass der Gang der logarithmischen Decremente η_5 und η_2 vollständig ähnlich ist jenem im Falle $n = 2$. Für die Schwingungsdifferenz ergiebt sich:

$$\varepsilon_5 - \varepsilon_2 = \frac{3\vartheta\varepsilon_0(810 + 351\varepsilon_0^2 + 90\varepsilon_0^4 + 9\varepsilon_0^6 - \varepsilon_0^{10})}{(36 - 3\varepsilon_0^4 + \varepsilon_0^6)(225 + 45\varepsilon_0^2 + 6\varepsilon_0^4 + \varepsilon_0^6)}.$$

[Diese Formel gilt übrigens überall ausserhalb des singulären Gebietes, auch für endliche oder unendliche ε_0.]

Für sehr kleine ε_0 (endliche ε) ist $\varepsilon_5 - \varepsilon_2$ positiv von der Ordnung ϑ^2, wächst sodann bis zum Gebiete der singulären Schwingungen, geht indess noch vor demselben durch die Null hindurch, weil hier $\varepsilon_5 - \varepsilon_2$ negativ ist, passirt in der Nähe des singulären Gebietes, jedoch *nach* Erreichung desselben nochmals die Null, wird wieder positiv, bei $\varepsilon_0 = 2{,}50$ Null und ist von da ab bis ins Unendliche negativ. Die 2 Schwingungszahlencurven $m = 2, 5$ haben denselben Lauf wie im Falle $n = 2$. In quantitativer Beziehung besteht jedoch ein bedeutender Unterschied. Unendlich kleine ϑ vorausgesetzt, ist die singuläre Schwingungsdifferenz im Falle $n = 3$ unendlich gross gegen jene im Falle $n = 2$ (wie $0{,}4/\vartheta$ zu $\sqrt{3}/3$).

Infolge dessen ist auch der Winkel bei A (Fig. 2) jedenfalls viel grösser.

Dem Gebiete in der Nähe des A, jedoch vor demselben, können wir die Hauptserien zuordnen, weil hier die Schwingungsdifferenz stetig abnimmt. Folgender Grund spräche dafür, dass die Hauptserien dem Falle $n = 3$ entsprechen. Die Nebenserien hatten wir schon früher der Gruppe $n = 2$ zugeordnet.

Digitized by Google

Der Grenzwerth der Schwingungszahlen ist im Falle $n = 2\ldots$ $\sqrt{3}/2\vartheta$, im Falle $n = 3$ jedoch $1{,}806/\vartheta$, bez. $1{,}766/\vartheta$.

Das theoretische Verhältniss derselben ist etwa 1 : 2. Die entsprechenden Grenzwertheverhältnisse, entlehnt den Formeln von K. und R., sind für *Li*, *Na*, *K*, R_b, *Cs*, 1 : 1,52, 1 : 1,70, 1 : 1,59, 1 : 1,66, 1 : 1,60, im Mittel 1 : 1,61.

Die Linien der Hauptserie können jedoch einen anderen Ursprung, haben der wahrscheinlicher ist. *Man kann sie wieder ansehen als Linien desselben Gebietes vor A* (Fig. 2), *jedoch desjenigen, welches der ersten Gruppe $n = 2$ eines anderen Molecüls angehört, dessen Radius im Mittel 1,61 mal kleiner ist als der Radius jener Molecüle, welche die Nebenserien erzeugen.* Dies ist allerdings nicht wörtlich so zu verstehen, als ob in dem Metalldampfe Molecülkugeln von zweierlei Radius vorkämen; vielmehr liegt die Annahme nahe, dass man es mit Schwingungen mehr oder weniger complexer Gebilde zu thun hat, die angenähert Schwingungen einer Kugel entsprechen. Je nach der Art, wie das Metall verdampft, können sich complexere Molecülgebilde in weniger complexe ganz oder zum Theil verwandeln, etwa so, wie man sich Dissociation der Molecüle in Atome vorstellt. Es entsprechen dann der Hauptserie die Schwingungen der zerfällten Componenten (etwa der Atome), der Nebenserie jene der nicht zerfällten Gruppen. Dies würde an der Hand der Vorstellungen, die ich mir[1]) über die Verbreiterung der Spectrallinien gemacht habe, begreifen lassen, warum die Linien der Hauptserie sich leichter umkehren lassen, als jene der Nebenserien.

Einer einzigen Kugel entsprechen mathematisch feine Linien, einer Gruppe von zwei oder mehreren Kugeln, deren gegenseitige Distanz (infolge der Tendenz der Wärme nach Einleitung von Dissociation) in geringem Grade veränderlich und wahrscheinlich periodisch veränderlich ist, entsprechen infolge geänderter Configuration periodisch veränderliche Schwingungszahlen, die sich in engen Grenzen bewegen, wenn dies von den Configurationsveränderungen gilt und die der raschen Zeitfolge wegen den Eindruck einer Verbreiterung erzeugen müssen.

1) Koláček, Ber. d. kgl. böhm. Gesellsch. zu Prag, **19.** Sitzber. vom 19. April 1895.

Digitized by Google

Schwingen (in electrischem Sinne) *genau gleiche Kugeln* mit unveränderlichem Radius, so erfolgt stets vollkommene Resonanz, daher auch vollständige Absorption des zugehörigen Lichtes, weil alle Linien mathematisch gleiche Schwingungszahlen besitzen.

Schwingungen, welche Molecüle mit wenn auch schwach variabler Configuration der Atome aussenden, werden dagegen wegen nicht genau erfüllter Resonanzbedingungen in geringerem Grade absorbirt. Darin liegt wahrscheinlich der Grund, warum sich die Linien der Hauptserie, welche von weniger complexen Gebilden herrühren, viel leichter umkehren.

Ein weiterer Grund ist der folgende. Kugeln mit identischer Dielectricitätsconstante, aber verschiedenem Radius senden offenbar vollkommen ähnliche Spectra aus. Es müsste daher zwischen den Spectren der Haupt- und Nebenserien eine gewisse Aehnlichkeit bestehen, wenn dieselben Schwingungen derselben Gruppe $n = 2$ entsprechen. Eine solche Aehnlichkeit ist im grossen und ganzen bei den brechbarsten Natriumlinien vorhanden.

Den Wellenlängen der Hauptserie

2543,85,	2593,98,	2680,46,	2852,91	3303,07 3302,47

entsprechen in der ersten Nebenserie die Linien

4393,7	4500,0	4669,4	4983,53	5688,26
4390,7,	4494,3,	4665,2,	4979,30,	5682,90.

Nimmt man für jede Doppellinie das Mittel der Wellenlängen, so ergiebt sich für das Wellenlängenverhältniss der zusammengehörigen Linien beider Serien

1,726, 1,733, 1,741, 1,746, 1,721.

Das Verhältniss der Grenzwerthe ist 1,70.

Es sei übrigens bemerkt, dass schon Kayser und Runge die Vermuthung ausgesprochen haben, „dass die verschiedenen Serien von verschieden gebauten Molecülen emittirt werden.“ Sie schliessen dies aus dem Umstande, dass im Sonnenspectrum die Linien der Nebenserien nicht vorkommen. Im Sinne unserer Theorie wäre anzunehmen, dass auf der Sonnenoberfläche der Zerfall der complexeren Molecülgruppen in die einfacheren ein vollständiger ist.

Digitized by Google

Zum Schlusse sollen noch einige numerische Daten angegeben werden, die sich aus unserer Theorie folgern lassen. Der Natur der Sache nach können sie nur der Grössenordnung nach richtig sein. Für Natrium ist der Grenzwerth der Wellenlänge in der Hauptserie $2{,}41 \times 10^{-5}$ cm; der zugehörige Kugelradius bestimmt sich dann aus der Formel

$$\bar{\varepsilon}\vartheta = \frac{\sqrt{3}}{2} = R.\frac{2\pi}{\tau}.\frac{1}{V} \quad \text{zu} \quad R = 3{,}3 \times 10^{-6}\,\text{cm}.$$

Die D-Linien haben eine Schwingungszahl, welche von dem Grenzwerthe in derselben Seite etwa den 0,41. Theil beträgt. Zu letzteren gehört $\varepsilon_0 = 0{,}866$, daher zu den D-Linien $\varepsilon_0 = 0{,}354$.

Der Werth von ϑ ist nun allerdings für Natrium nicht unendlich klein, sondern etwa $1:\sqrt{1200}$ oder $1:34$, sodass, weil der Grössenordnung nach die Differenz zweier aufeinander folgender ε etwa π beträgt, der Aenderung des ε_0 um 1 etwa $\vartheta:\pi$, d. h. 11 Linien entsprächen.

Wir wollen jedoch die Formel für η Gleichung (VIIa) anwenden, trotzdem ϑ nicht sehr klein ist. Wir finden entsprechend den 2 D-Linien

$$-\eta_1 = \vartheta.\frac{\varepsilon_0^4}{1-\varepsilon_0^2+\varepsilon_0^4}, \qquad -\eta_2 = \vartheta.\frac{\varepsilon_0^4}{9+3\varepsilon_0^2+\varepsilon_0^4},$$

$$\text{oder} \quad -\eta_1 = \vartheta\,0{,}017, \quad -\eta_3 = \vartheta\,0{,}0017.$$

Das Verhältniss γ zwischen Decrement und Schwingungszahl ist $-\eta:\varepsilon/2\pi$ oder $-2\pi\eta\vartheta:\varepsilon_0$, daher, weil $\varepsilon_0 = 0{,}354$ ist, $\vartheta^2.0{,}106$, bez. $\vartheta^2.0{,}0106$. Nun ist $\vartheta^2 = 1200$ (für Natrium). Daher ist $1:\gamma$ etwa 12000, bez. 120000. Es ist jedoch $1:\gamma$ die Zahl von Schwingungen, während welcher die Amplitude von 1 auf $1:e$, daher die Intensität von 1 auf $1:7{,}4$ sinkt. Die Intensität würde daher auf die Hälfte fallen nach 23000, bez. 230000 Schwingungen. Rothes Kaliumlicht oder Rubidiumlicht müsste viel weniger cohärent sein als Natriumlicht, weil ϑ^2 wiel grösser ist. Es war Hr. E. Wiedemann, der in seiner Mechanik des Leuchtens die logarithmischen Decremente aus der Cohärenzgrenze des Natriumlichtes zum ersten male zu schätzen suchte.

Kayser und Runge bemerkten die interessante Thatsache, dass die Schwingungsdifferenz der zur Ordnungszahl $n = 3$ gehörigen Linie der Hauptserie, beispielsweise der D-Linien bei

Digitized by Google

Natrium, nahe zusammenfällt mit dem Mittelwerthe der constanten Schwingungsdifferenzen der Nebenserien. Nach unserer Anschauung gehören die Hauptserien gleichfalls zur Gruppe $n = 2$, jedoch zu einer anderen Kugel mit einem bei Natrium 1,7 mal kleineren Radius. Die Grenzwellenlänge bei Natrium ist $2,41 \times 10^{-5}$ cm und gehört zu $\varepsilon_0 = 0,866$. Die *D*-Linien haben eine mittlere Wellenlänge von $5,89 \times 10^{-5}$ cm, ihr ε_0 ist 0,354. Damit berechnet sich nach Formel (VIII) die Grösse $\varepsilon_3 - \varepsilon_1$ zu $0,276\,\vartheta$, und weil sie zu einer Kugel mit 1,7 mal kleinerem Radius gehört (im Vergleich mit dem die Nebenserien erzeugenden Molecül), so ist die Schwingungsdifferenz der *D*-Linien $0,47\,\vartheta$, während als obere Grenze der constanten Schwingungsdifferenz der Nebenserien in demselben Maasse $0,73\,\vartheta$ gefunden wurde. Letzterer Werth ergab für ϑ die zu kleine Zahl 1/34, der erstere ergiebt 1/27,7. Den *D*-Linien entsprechen die rothen Kalium- und Rubidiumlinien, sowie die ultrarothen Caesiumlinien 8,33 und 8,82[1]). Mit Hülfe dieser und der Grenzwerthe der Hauptserien berechnen sich für das zu diesen Linien gehörige ε_0 die Werthe 0,320, 0,322, 0,319, während für Natrium ε_0 0,354 betrug[2]). Der Bau der Hauptserien ist daher ein ähnlicher. In gleicher Weise wie früher kann man hieraus die Schwingungsdifferenzen der Hauptlinien der Hauptserie berechnen, und mit ihnen die ϑ Werthe der übrigen Metalle *K*, R_b *Cs*.

Die ersteren sind $0,390\,\vartheta$, $0,406\,\vartheta$, $0,392\,\vartheta$, die entsprechenden ϑ selbst in runden Zahlen: 1/13,2, 1/6,45 , 1/4,05.

Diese absoluten Werthe dürften angenähert richtig sein, da man zu ihrer Berechnung die Kenntniss der Lage des Maximums (ε_0') der Schwingungsdifferenz der Nebenserien nicht nöthig hat. Das Verhältniss der ϑ für die 4 Metalle *Na*, *K*, R_b, *Cs* ist 1 : 2,09 : 4,29 : 6,34 und stimmt recht gut mit dem aus den Schwingungsdifferenzen der Nebenserien, also auf ganz andere Weise berechneten Verhältnisse 1 : 1,9 : 4,62 : 6,2.

Das Natriumspectrum nähert sich noch am meisten dem theoretischen Spectrum mit einem unendlich kleinen ϑ (ϑ = 1/27,7). Dieser Umstand gestattet, die Frage zu beantworten,

1) Snow, Wied. Ann. **47.** p. 208. 1892.

2) Vgl. die Fussnote auf p. 301.

Digitized by Google

wieviel Linien noch vor der *D*-Linie gelegen sein können; denn für unendlich kleine ϑ ist weit weg vom singulären Punkte, die Differenz zweier aufeinander folgender ε etwas kleiner als π, das kleinste ε aber etwas kleiner als das kleinste ε der Gleichung $\varepsilon = \operatorname{tg} \varepsilon$, welches etwa $3\pi/2$ oder 4,71 beträgt.

Für die *D*-Linien ist $\varepsilon_0 = \varepsilon\,\vartheta$ ungefähr 0,354, daher $\varepsilon = 0{,}354 \times 27{,}7 = 9{,}81$; zieht man nun 3,14, dann 6,28 ab, so ergiebt sich für die nächst niedriger liegenden Werthe des ε ... 6,67, 3,53. Die Linie, für welche ε wäre $9{,}81 - 3\pi$, ist zu verwerfen. Es folgt daraus, dass die *D-Linien* die dritten Stelle einnehmen.

In der I. Nebenserie geben K. R. als die grösstwelligen an die Linien 8,200, bez. $8{,}188 \,.\, 10^{-5}$. Da die Grenzwellenlänge gleichfalls angegeben ist, so lässt sich das zu den ersteren gehörige $\varepsilon\,\vartheta$ und ε beruhen. Letzeres ist rund 11,9. Man kann hier höchstens 3π abziehen, es liegen daher vor dieser Linie höchstens 3, vielleicht aber nur 2 Linien. Merkwürdigerweise fangen in beiden Fällen die K. R. Ordnungszahlen n mit 3 an.

Bei den anderen Lichtmetallen ist ϑ schon weit grösser, und die oben angewandte Schlussweise nicht zulässig. Denn in solchen Fällen entfernt sich die Curve der Schwingungszahlen zu weit von jener, welche für sehr kleine ϑ gilt, die Differenz zweier aufeinander folgender ε kann dabei möglicherweise um einen grösseren Bruchtheil von π herabsinken.

Wir haben bisher den Werth des $\vartheta = 1 / \sqrt{K}$ aus den Schwingungsdifferenzen zu schätzen getrachtet. Es würde jedoch einen anderen hiervon unabhängigen Weg geben, wenn der Verlauf der Spectra bis tief ins Ultrarothe hinein bekannt wäre. Angenommen, es sei ϑ sehr klein, dann wäre die Differenz zweier aufeinander folgender ε, welche zu den langwelligsten 2 Linien einer Serie gehören, nicht viel von π verschieden. Da aber der Grenzwerth des ε $0{,}866 / \vartheta$ beträgt, so wäre hiermit ein Mittel gegeben, ϑ direct zu bestimmen. Hr. Snow (l. c.) gibt für Natrium eine Linie an mit der Wellenlänge $11{,}32 \times 10^{-5}$ cm. Eine Dopppellinie 11,50, 11,48 an dieser Stelle hat K. R. vorausgesagt[1]), leider ohne zu bemerken, zu welcher Serie sie gehören soll.

1) Kayser u. Runge, Wied. Ann. **47.** p. 251. 1892.

Digitized by Google

Rechne ich sie, ihre Schwingungszahl mit N_1 bezeichnet, zur Hauptserie, so folgt ihr nach die *D*-Linie (N_2). Das Verhältniss $N_2 - N_1$ zur Grenzwellenlänge N_∞ ist offenbar identisch mit dem Verhältnisse $\pi : 0{,}866 / \vartheta$ und damit folgt für $\vartheta = 1/18{,}5$; rechne ich sie aber zur 1. Nebenserie, so folgt ihr nach die Linie $8{,}2 \times 10^{-5}$ (bei Snow $8{,}18 \times 10^{-5}$), und dies gibt für ϑ den Werth 1 : 26,4. [1])

Aus der Schwingungsdifferenz der Hauptserie ergab sich 1 : 27,7. Jedenfalls ist das auf diesen zwei grundverschiedenen Wegen berechnete ϑ eine Grösse derselben Ordnung.

Ich schliesse diese Arbeit mit einem Rückblicke.

Es gelang auf theoretischem Wege nachzuweisen, dass sich die Spectrallinien nach Serien von Doppellinien scheiden lassen. Diese Doppellinien haben ihren Ursprung in dem Umstande, dass die Dielectricitätsconstante der Atommaterie bedeutend grösser ist. als jene des umgebenden Aethers. Die Doublettencomponenten selbst sind verschiedenen Ursprunges, wenn man die physikalische Seite des Schwingungsvorganges ins Auge fasst; die eine entspricht Schwingungen, welche mit variablen electrischen und invariablen magnetischen Oberflächenladungen verbunden sind; bei der anderen Doublettencomponente ist es umgekehrt.

Weiter lässt sich mit voller Schärfe nachweisen, dass die Curven der Schwingungszahlen einen Gang besitzen, welcher der fast bei allen Spectren brauchbaren Kayser-Runge'schen Formel vollkommen entspricht.

Mit Hülfe der Theorie lassen sich ferner gewisse Constanten derselben mit einem Maasse von Widerspruchsfreiheit berechnen, welches nur durch den Umstand eingeschränkt ist, dass man einerseits nicht im Stande ist, die supponirte Kugelform der schwingenden Gebilde als wirklich bestehend zu verbürgen, und dass man andererseits die Discussion der allgemeinen Formeln nicht in voller Schärfe durchführen konnte.

Prag, den 21. October 1895.

1) Hr. Snow gibt als bolometrische Stärken an: *D*-Linien, Hauptserie, Stärke 877, Linie $8{,}18 \times 10^{-5}$ (Nebenserie), Stärke 660, Linie $11{,}32 \times 10^{-5}$ (Haupt- oder Nebenserie?) Stärke 419.

Digitized by Google

4. *Ueber die Magnetisirung des Stahles durch die oscillatorische Entladung der Leydener Flasche; von H. Veillon.*

(Aus den Verhandl. der Naturf. Ges. in Basel, Bd. XI, Heft 2, p. 370, mitgetheilt vom Verfasser.)

Im Jahre 1894 hat Hr. Prof. Hagenbach-Bischoff bei der Basler Naturforschenden Gesellschaft als vorläufige Mittheilung einige der wichtigsten Resultate seiner Untersuchungen über die Inductionserscheinungen der Entladung von Condensatoren vorgeführt. Dieselben theilte er auch bei Anlass der Jahresversammlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Schaffhausen[1]) und der Deutschen Naturforscher in Wien[2]) mit. Von einer weiteren Veröffentlichung hat er jedoch bis jetzt Abstand genommen, weil ihm manche Punkte noch eines eingehenderen Studiums bedürftig erschienen, um eine Erklärung der angedeuteten Erscheinungen zu gestatten.

Bei diesen Untersuchungen habe ich die Ehre gehabt, Hrn. Prof. Hagenbach unterstützen zu dürfen. Da nun die Frage, von welcher die vorliegende Arbeit ausgegangen ist, im Laufe eben jener Untersuchungen sich aufgedrängt hat, so sehe ich mich veranlasst, in aller Kürze denjenigen Theil der Versuche, dem sie entsprungen ist, hier anzuführen.

Die Disposition, welche benutzt wurde, war im Wesentlichen folgende:

Eine Flaschenbatterie ist mit einer Holtz'schen Maschine verbunden. Die Entladung geht durch das erste Funkenmicrometer f und durch die Spule s in die Erde. Diese letztere hat den Zweck, die Selbstinduction der Leitung zu vergrössern. An diese *Hauptleitung* schliesst sich eine *Zweigleitung* an, welche in F durch ein weiteres Funkenmikrometer

---

1) Verhandl. der Schweiz. Naturf. Ges. Schaffhausen p. 65. 1894.

2) Verhandl. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte. Wien 1894, II. p. 86.

Digitized by Google

unterbrochen ist und ebenfalls zur Erde führt. Bei *a*, *b*, *c* befinden sich drei geaichte ballistische Galvanometer, deren Spulen mit gleichem Draht bewickelt sind wie der, welcher die Leitung bildet. Die Spulen sind vorher so gestellt worden, dass ein und dieselbe Electricitätsmenge in allen drei Instrumenten denselben Ausschlag hervorbringt. Die Funkenstrecken *f* und *F* waren mit Kugeln versehen, jedoch wurden bei *F* theilweise auch Spitzen oder Combinationen von Spitzen, Kugeln und Platten verwendet, was hier nicht weiter von Bedeutung ist.

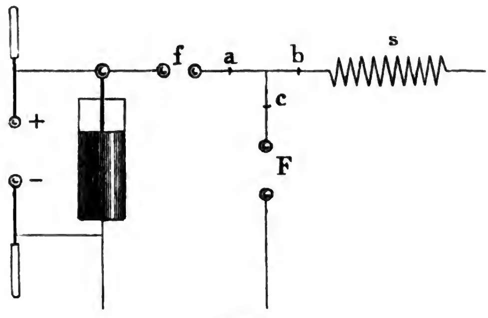


Fig. 1.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, will ich eine Thatsache angeben, welche sich durch alle Versuche mit der grössten Sicherheit bestätigt hat. Wir geben der Funkenstrecke *f* einen bestimmten Werth, z. B. 10 mm und lassen zuerst die ganze Zweigleitung mit der Funkenstrecke *F* weg. Dann constatirt man an einem der Galvanometer *a* oder *b*, dass die Electricitätsmenge, welche bei jeder Entladung abgegeben wird, immer gleich gross ist. Diese Menge sei z. B. gleich + 100, wobei mit dem positiven Vorzeichen angedeutet werden soll, dass das Fliessen der positiven Electricität nach dem Boden hin stattfindet. Nachdem diese Constanz genau bestätigt worden ist, stellen wir die Zweigleitung mit der Funkenstrecke *F* wieder her. Es zeigt sich nun, dass für gewisse Werthe von *F*, welche bis zu 20 mm, also das Doppelte von *f*, betragen

Digitized by Google

können, die Electricitätsmenge, welche durch die Hauptleitung hindurchgeht, und am Galvanometer b abgelesen wird, bedeutend grösser als + 100 ist. In F tritt hierbei ein intensiver Funke auf, und am Galvanometer c beobachtet man, dass nunmehr eine Menge von Electricität vom Boden heraufgekommen ist, welche genau so gross ist als der Betrag, um welchen die durch b entladene Menge grösser war als + 100. Dieser Menge geben wir, weil sie von der Erde heraufströmt, das negative Vorzeichen, und wir können sagen, dass unter allen Umständen die algebraische Summe der durch die Hauptleitung und der durch die Zweigleitung hindurchfliessenden Electricitätsmengen gleich + 100 ist. Dieser Vorgang hat, wie man sieht, eine sehr auffallende Analogie mit den Saugwirkungen, wie sie bei strömenden Flüssigkeiten oder Gasen vorkommen, und Hr. Prof. Hagenbach hat auch diese Erscheinung als *electrische Aspiration* bezeichnet. Im Folgenden werde ich mich dieser Bezeichnung ebenfalls bedienen, und im Gegensatz dazu soll von *gewöhnlicher Entladung* gesprochen werden, wenn keine Aspiration im angegebenen Sinne stattfindet. Um eine Idee zu geben, wie stark eine derartige Transformation durch Einwirkung einer electrischen Aspiration sein kann, möge folgendes Beispiel angeführt werden. Es war $f = 12$ mm, und ohne Aspiration betrug die entladene Electricitätsmenge + 400 Mikrocoulomb. Als dann die Zweigleitung eingeschaltet wurde, wobei $F = 23$ mm war, betrug die am Galvanometer b abgelesene Menge + 10 400, und die bei c beobachtete — 10 000 Mikrocoulomb. Die algebraische Summe + 400 war also wieder gleich der von der Batterie abgegebenen Quantität, die auch bei a constatirt wurde.

Inwiefern sich nun der Gegenstand der vorliegenden Arbeit an diese Erscheinungen anlehnt, soll jetzt auseinandergesetzt werden.

Wenn eine Entladung durch ein Galvanometer hindurchgeht, so kann es geschehen, dass die Nadel nachher nicht mehr in ihre ursprüngliche Gleichgewichtslage zurückkehrt, sondern, dass sich ihre magnetische Axe verändert, woraus für die Nadel eine neue Ruhelage resultirt. Solches ist unter Anderen auch von Riess beobachtet worden.[1] Bei den

1) Riess, Lehre der Electricität. I. p. 478.

Digitized by Google

Galvanometern, welche in den vorhin beschriebenen Versuchen gebraucht wurden, ist dieses für eine gewöhnliche Entladung niemals beobachtet worden. Disponirten wir aber die oben besprochenen Versuche so, dass eine Aspirationsentladung eintrat, so stellte sich sofort eine derartige Veränderung der Ruhelage ein. Für eine starke Aspiration konnte dieselbe bis zu 20 Scalentheilen betragen, wenn der Ausschlag selber etwa 600 Scalentheile betragen hatte. Was die Lage des neuen Ruhepunktes betrifft, so war dieselbe bald auf derjenigen Seite der Scale, nach welcher der Ausschlag stattgefunden hatte, bald auf der entgegengesetzten. Im allgemeinen entsprachen starken Aspirationen auch starke Veränderungen der Ruhelage; wie aber der Sinn dieser Veränderungen mit demjenigen der Entladung zusammenhing, konnte durchaus nicht festgestellt werden.

Wenn eine zweite Aspirationsentladung erfolgte, so wurde diese neue Ruhelage meistens nicht mehr verändert, und jede weitere Aspirationsentladung derselben Ordnung brachte auch keine neue Störung herbei. Liess man aber durch das so veränderte Galvanometer nunmehr eine gewöhnliche Entladung in dem gleichen Sinn, wie ihn die Aspiration hatte, hindurchschlagen, so trat eine höchst merkwürdige Erscheinung ein. Nachdem die Nadel unter Einwirkung dieser gewöhnlichen Entladung ausgeschlagen hatte und wieder zur Ruhe gekommen war, hatte sich die ursprüngliche Ruhelage wieder eingestellt, d. h. die Veränderung, welche vorher die Aspiration erzeugt hatte, war wieder verschwunden. Es war also eine gewöhnliche Entladung im Stande eine Veränderung der Ruhelage, wie sie beschrieben worden ist, wieder rückgängig zu machen, und es sei bemerkt, dass schon sehr schwache Entladungen solches zu bewirken vermochten. Allerdings kam es auch vor, dass eine einzige einfache Entladung nicht ausreichte, sondern dass die ursprüngliche Ruhelage erst nach mehrmaliger Anwendung einfacher Entladungen sich allmählich wieder einstellte. Man kann nach diesen Thatsachen vermuthen, dass bezüglich seiner magnetischen Wirkungen der Entladungsvorgang bei der Aspiration sich sehr wesentlich von demjenigen bei der gewöhnlichen Entladung unterscheidet.

Aus angestellten Versuchen, auf die hier nicht eingegangen

Digitized by Google

werden kann, folgt, dass bezüglich der Quantität (Integral von $i\,dt$) die Aspirationsentladung im Vergleich zu der gewöhnlichen Entladung sehr gross ist, dass sie aber bezüglich der Energie (Integral von $i^2 dt$) viel kleiner ist als diese. Welche Schlüsse hieraus für den Verlauf der Oscillationen gezogen werden können, ist hier nicht zu erörtern, es wird aber das von wesentlichem Belange für die erwähnten magnetischen Erscheinungen sein. Umgekehrt werden sich vielleicht aus den magnetischen Erscheinungen Consequenzen über die Natur der Oscillationen ziehen lassen.

Denken wir uns den Vorgang der oscillatorischen Entladung in der gewohnten Weise dargestellt.

Die von der Curve und der Abscissenaxe eingeschlossene Fläche setzt sich aus einer Reihe von Lappen zusammen, die abwechselnd oberhalb und unterhalb der Abscissenaxe liegen. Bei der gewöhnlichen Entladung nehmen nun in den aufeinanderfolgenden Lappen die Intensitätsmaxima dem absoluten Werthe nach langsam ab, und es entspricht das in Bezug auf die Magnetisirung einer Reihe von Stössen auf die Elementarmagnete, in abwechselndem Sinn und von abnehmender Stärke. Es wirkt demnach die gewöhnliche Entladung wie eine Art Erschütterung auf die Elementarmagnete. Bei der Aspirationsentladung sind höchstwahrscheinlich die Verhältnisse für den aufeinanderfolgenden Lappen ganz andere, und eine solche Entladungsart wird, allem Anscheine nach, auf die Elementarmagnete wie ein äusserst heftiger Stoss überwiegend nur in einem Sinne wirken.

Durch einen solchen Stoss werden die Elementarmagnete aus ihrer Gleichgewichtslage gedreht, und es resultirt eine neue, aber sehr labile Gleichgewichtslage. Wenn dann eine gewöhnliche Entladung folgt, so wirkt diese wie eine Erschütterung, welche die Elementarmagnete in ihre alte Lage zurückzukehren veranlasst.

Wie nun auch die Sache sich verhalten mag, so wird bei diesen Erscheinungen jedenfalls ein Energieverbrauch stattfinden, und bei den Versuchen über die electrische Aspiration konnte man sich fragen, inwiefern derselbe auf die Bestimmung der Electricitätsmengen mit dem ballistischen Galvanometer einen störenden Einfluss ausübt.

Digitized by Google

Dieses war ursprünglich die Frage, welche ich auf Rath von Hrn. Prof. Hagenbach in Angriff nehmen wollte. Eine Reihe von Vorversuchen, die wir hier übergehen, liessen es aber rathsam erscheinen, sich vorderhand auf die einfachere Frage zu beschränken, wie überhaupt eine oscillatorische Entladung ein Stück gänzlich unmagnetischen Stahles magnetisirt.

Wie man sieht, ist das die Aufgabe, welche sich schon Savary[1]) gestellt hatte, und welche später auch Hankel[2]) und v. Liphart[3]) beschäftigt hat. Das nächstliegende war, die Savary'schen Versuche zu wiederholen. Diese zerfallen in zwei Theile, nämlich in die Magnetisirung durch den geradlinig ausgespannten Draht, unter welchen Nadeln in verschiedenen Entfernungen gelegt werden, und in die Magnetisirung mittels einer Spule gut isolirten Drahtes.

Bei der ersteren Disposition war es mir trotz vielfacher Abänderung der Capacitäten, der Ladungen, der Grösse der Selbstinduction etc. nicht möglich, Resultate zu erhalten, welche mit den von Savary verzeichneten ganz übereingestimmt hätten. Ich schreibe das dem Umstand zu, dass es schwer fällt, sich genau in die Savary'schen Versuchsbedingungen zu stellen, und dass namentlich die Capacität der Batterie, über welche ich verfügte, jedenfalls bedeutend geringer war als die, welche Savary zu Gebote stand. Die Methode, welche ich zur Bestimmung des Magnetismus benutzte, war die, welche van Rees zuerst angewendet hat.[4]) Eine kleine flache Spule wird über den Magnet von seiner Mitte aus bis sehr weit von ihm weg abgezogen, während die inducirte Electricitätsmenge an einem empfindlichen ballistischen Galvanometer abgelesen wird. Diese Methode hat vor der von Savary benutzten den Vortheil, dass Erschütterungen vermieden werden können, und dass mit derselben gleichzeitig die Menge des freien Magnetismus und die Polarität erhalten werden.

Das Resultat sehr vieler Versuche, welche ich mit verschiedenen Capacitäten und verschiedenen Schliessungsbögen

1) Savary, Ann. de Chim. et Phys. **34.** p. 5 u. 220. 1827.
2) Hankel, Pogg. Ann. **65.** p. 537. 1845; **69.** p. 321. 1846.
3) v. Liphart, Pogg. Ann. **116.** p. 513. 1862.
4) van Rees, Pogg. Ann. **70.** p. 1. 1847.

Digitized by Google

angestellt habe, war fast immer das, dass mit wachsender Entfernung der Nadeln vom Draht der Magnetismus anfänglich zunahm, dann aber immer mehr und mehr abnahm, ohne dass eine weitere Periode eintrat. Wechsel in der Polarität konnte ich bei der Anwendung des geradlinigen Drahtes nicht erhalten. Solche Resultate finden sich übrigens bei Savary auch.

Ein Beispiel, welches ich mit einer Batterie von zwölf Flaschen und starker Entladung durch einen 3 m langen Messingdraht erhalten habe, ist folgendes:

Distanz (mm):	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	...
Magnetismus:	+ 9	+ 15	+ 19	+ 21	+ 18	+ 14	+ 12	+ 10	+ 9	+ 8	+ 7	...

Die Nadeln waren also normal, oder positiv nach der üblichen Bezeichnungsweise, und diejenige, welche in der Distanz 15 war, hatte den stärksten Magnetismus erhalten.

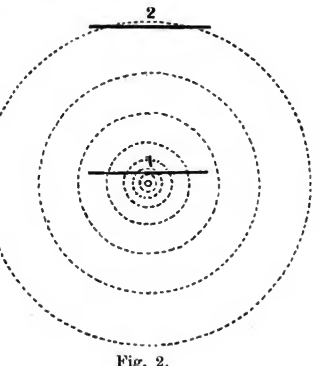


Fig. 2.

Von dieser Erscheinung, dass bei geradlinigem Draht die stärkste Magnetisirung nicht in unmittelbarer Nähe des Leiters stattfindet, sondern dass sie erst in einer gewissen Entfernung auftritt, kann man sich durch folgende Ueberlegung Rechenschaft geben. Wenn ein Strom durch einen gerade ausgespannten Draht fliesst, so haben die Kraftlinien die Form von concentrischen Kreisen, deren Ebenen senkrecht zum Draht stehen und deren Mittelpunkte im Draht selber liegen.

In Fig. 2 sei ein solches System von Kraftlinien dargestellt. Im Mittelpunkt hat man sich den gerade ausgespannten Draht senkrecht zur Zeichnungsebene zu denken. Betrachten wir nun eine Nadel, welche in dieser Ebene liegt und den Draht rechtwinklig kreuzt, wie das bei den Versuchen, welche uns beschäftigen, der Fall ist. Nehmen wir an, dass die Nadel in Anbetracht der Kleinheit ihrer Masse

Digitized by Google

das Feld nicht wesentlich modificirt. Um die Wirkung in einem Punkt der Nadel zu erhalten, haben wir die Kraft, deren Richtung den Kreis tangirt, der durch den betreffenden Punkt geht, auf die Längsaxe der Nadel zu projiciren. Die Gesammtwirkung auf die Nadel setzt sich aus allen Componenten zusammen, welche auf diese Weise ermittelt werden können. Bei einer gegebenen Distanz der Nadel sind also für alle ihre Punkte die Feldstärke und die Feldrichtung zu berücksichtigen. Liegt die Nadel sehr nahe beim Drahte, wie in Stellung 1 der Figur, so sind die Verhältnisse bezüglich Feldstärke günstig und bezüglich Feldrichtung ungünstig. Liegt die Nadel weit vom Drahte, wie in Stellung 2, so sind umgekehrt die Verhältnisse bezüglich Feldstärke ungünstig und bezüglich Feldrichtung günstig. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass es für eine gegebene Nadellänge irgendwo ein Maximum der Wirkung gebe, und es lässt sich in der That dieses auch mathematisch nachweisen.

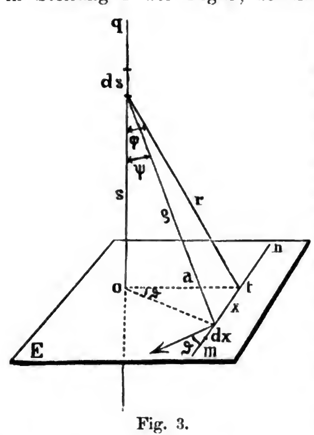


Fig. 3.

In der Ebene E liege in der Richtung mn die Nadel. Die Richtung des Stromes sei oq, senkrecht zu E, und ot stehe auf beiden Richtungen senkrecht. Es bezeichne ferner t die Mitte der Nadel, welche wir als unendlich dünn voraussetzen. Die Distanz eines Punktes der Nadel von ihrer Mitte aus sei x. Dann ist, abgesehen von Constanten, die Wirkung eines Stromelementes ds im Abstande s auf ein Theilchen dx der Nadel im Abstande x, nach dem Biot-Savart'schen Gesetze:

$$\frac{d\,s\,d\,x \sin\psi}{\varrho^2}.$$

Diese Wirkung ist dargestellt durch den Pfeil, und fällt immer in die Ebene E. Von ihr haben wir die Componente

Digitized by Google

nach der Richtung mn zu nehmen, also den Ausdruck noch mit $\cos\vartheta$ zu multipliciren. Die Wirkung des Stromes auf das Element wird also sein:

$$\int_{s=0}^{s=\infty} \frac{\sin\psi \cos\vartheta \, dx \, ds}{\varrho^2}. \tag{1}$$

Diese Wirkung kann nun eine gewisse Grösse nicht übersteigen, nämlich das Maass der Sättigung. Bezeichnen wir also die Sättigung für die Einheit der Länge mit μ, so ist die Sättigung für ein Element $\mu\,dx$. Denken wir uns jetzt ein solches Element an der Stelle t und berechnen wir, für welchen Werth des Abstandes a von dem Strom die Sättigung erreicht wird. Dieser gesuchte Werth von a sei β, dann haben wir im obigen Ausdruck einfach $\vartheta = 0$, $\varrho = r$, $\psi = \varphi$ zu setzen und wir erhalten:

$$\int_{s=0}^{s=\infty} \frac{\sin\varphi \, dx \, ds}{r^2} = \mu \, dx$$

oder:

$$\int_{0}^{\infty} \frac{\sin\varphi \, ds}{r^2} = \mu.$$

Beachtet man, dass:

$$r = \sqrt{a^2 + s^2}, \quad \sin\varphi = \frac{a}{\sqrt{a^2 + s^2}}$$

sind, und führt man die Integration aus, so folgt die sehr einfache Relation:

$$\beta = \frac{1}{\mu}. \tag{2}$$

Dieser Werth β ist also der Abstand, in welchem ein Element, das sich in der Ebene E auf ot verschiebt, indem es beständig zu ot senkrecht bleibt, die stärkste Magnetisirung erhält. Kommt es näher an den Draht heran, so kann sein Magnetismus nicht mehr gesteigert werden. Nun wollen wir uns wieder die Nadel denken, und annehmen, sie befinde sich in einer Entfernung a, welche kleiner ist als das eben gefundene β.

Digitized by Google

Dann können noch weitere Elemente gesättigt werden, und wir wollen denjenigen Werth von x, bis zu welchem Sättigung eintritt, mit ξ bezeichnen. Um für den gegebenen Abstand a dieses ξ zu berechnen, haben wir einfach den Ausdruck (1) gleich $\mu\, d\, x$ zu setzen.

Dieser Ausdruck lässt sich aber leicht berechnen. Es ist nämlich:

$$\sin\psi = \frac{\sqrt{a^2 + x^2}}{\sqrt{a^2 + x^2 + s^2}}, \qquad \cos\vartheta = \frac{a}{\sqrt{a^2 + x^2}},$$

$$\varrho = \sqrt{a^2 + x^2 + s^2}.$$

Wir erhalten somit:

$$\int_{s=0}^{s=\infty} \frac{a\, d\, x\, d\, s}{(a^2 + x^2 + s^2)^{3/2}} = \frac{a\, d\, x}{a^2 + x^2}\left[\frac{s}{\sqrt{a^2 + x^2 + s^2}}\right]_{s=0}^{s=\infty}$$

und, da der Klammerausdruck 1 ist, so ist das Integral

$$(3) \qquad = \frac{a\, d\, x}{a^2 + x^2}.$$

Dieses soll also für $x = \xi$ gleich $\mu\, d\, x$ sein, was die Relation gibt:

$$\frac{a}{a^2 + \xi^2} = \mu,$$

woraus dann mit Berücksichtigung von (2) folgt:

$$(4) \qquad \xi = \sqrt{a(\beta - a)}.$$

Diese Gleichung sagt aus, dass alle Punkte, für welche noch Sättigung eintritt, auf einem Kreise liegen, dessen Durchmesser β ist, und der durch den Punkt 0 geht.

Heissen wir die halbe Länge der Nadel p, so tritt bei einer Distanz a für alle Werthe von $x = 0$ bis $x = \xi$ Sättigung ein, für die Werthe von $x = \xi$ bis $x = p$ dagegen nicht. Die Gesammtwirkung auf die ganze Nadel setzt sich also zusammen aus zwei Theilen. Im ersten ist überall Sättigung, und auf jedes Element ist die Wirkung $\mu\, d\, x$ oder $d\, x / \beta$. Im zweiten Theil ist die Wirkung auf jedes Element gleich dem vorhin berechneten Ausdruck (3), und wenn wir die Gesammtwirkung K nennen, so haben wir:

Digitized by Google

$$K = \int_0^\xi \frac{dx}{\beta} + \int_\xi^p \frac{a\,dx}{a^2+x^2},$$

$$(5) \qquad K = \frac{\xi}{\beta} + \operatorname{arc\,tg}\frac{p}{a} - \operatorname{arc\,tg}\frac{\xi}{a}$$

Um nun zu wissen, bei welcher Distanz a ein Maximum der Gesammtwirkung eintritt, bilden wir den Differentialquotienten nach a und setzen ihn gleich Null. Vorerst müssen wir aber in die Gleichung für ξ seinen Werth aus (4) einsetzen. Die Ausführung der Rechnung ergiebt:

$$(6) \qquad \frac{\beta - a}{\beta^2 a} = \frac{p^2}{(a^2 + p^2)^2}.$$

Diese Bedingungsgleichung für a ist vom 5. Grad, und hat jedenfalls eine reelle positive Wurzel, wenn $2p > \beta$ ist. Es ist somit gezeigt, dass in der That ein Maximum eintreten kann, wenn die Nadel länger ist als die Distanz, bei welcher für das mittlere Element die Sättigung eintritt. Ist die Nadel kürzer, so zeigt eine einfache Betrachtung, dass sie vollständig gesättigt wird, sobald sie ganz innerhalb des Kreises liegt, der durch die Gleichung (4) dargestellt wird.

Dieses zeigt zur Genüge, dass in der Magnetisirungsart mit dem geradlinigen Draht ein erschwerendes Moment liegt. Es war daher angezeigt die Sache mit der andern Art, also mit Hilfe einer Magnetisirungsspule zu verfolgen, weil es hier möglich wird, die zu magnetisirenden Nadeln oder Stäbe in ein homogenes Feld zu bringen.

Hier war es nun nicht schwer anomale Magnetisirungen zu erhalten, allein es war mir nicht möglich, so scharf ausgesprochene Gesetzmässigkeiten wie sie Savary, Hankel und von Liphart aufstellten, zu constatiren. Es geschah meistens, dass Entladungen von ganz gleicher Quantität (am ballistischen Galvanometer gemessen), bei einem und demselben Potential, auf Nadeln von genau gleichen Dimensionen und demselben Härtegrad, sehr verschiedene Wirkungen ausübten. Diese Verschiedenheit betraf sowohl die Stärke der Magnetisirung als auch den Sinn derselben, und viele Versuche, welche ich in der Hoffnung anstellte, einige Regelmässigkeit in die Erscheinung zu bringen, hatten leider nicht den gewünschten

Digitized by Google

Erfolg. Ein Versuch mag indessen erwähnt werden, da er einiges Interesse bietet. Da die Electricitätsmenge, welche in den Flaschen zur Entladung angesammelt wird, dem Producte der Capacität und des Potentials gleich ist, so kann man eine gegebene Quantität dadurch erhalten, dass man die Capacität gross und das Potential klein, oder umgekehrt die Capacität klein und das Potential hoch wählt. Mit Hilfe eines ballistischen Galvanometers kann man die Verhältnisse leicht so herausprobiren, dass die Mengen in beiden Fällen genau gleich gross werden. Indem ich nun mit zwei solchen Entladungsarten magnetisirte, zeigte sich sehr deutlich, dass der in dünnen Nähnadeln erzeugte Magnetismns, seinem absoluten Werthe nach, bei grosser Capacität und kleinem Potential viel stärker war als bei kleiner Capacität und grossem Potential. Je dicker die Nadeln gewählt wurden, um so mehr schienen sich die Unterschiede zu verwischen.

Da es mir nicht möglich schien, auf dem betretenen Weg sichere Gesetzmässigkeiten für diese complicirten Erscheinungen zu erhalten, so glaubte ich, der Sache dadurch näher zu kommen, dass ich zu ermitteln suchte, wie sich im Innern des Stabes die Vertheilung des Magnetismus unter Einwirkung der Entladung gestaltet. Die Methode, welche mir, trotz der Einwände, die man berechtigt ist, gegen sie zu erheben, geeignet schien, diese Frage zu beleuchten, ist die, welche Jamin zuerst für gewöhnliche durch Strich oder galvanischen Strom erhaltene Magnete anwendete. Sie besteht darin, dass der zu untersuchende Magnet schichtenweise durch eine Säure abgeätzt wird, wobei nach jeder Abätzung sein Magnetismus bestimmt wird. Es handelte sich dabei für mich wesentlich darum, den Unterschied festzustellen, der zwischen der Magnetisirung durch einen constanten Strom und derjenigen durch eine Entladung stattfindet. Die Resultate, welche ich mit Hilfe dieses Vorganges erhalten habe, hielt ich für neu, bis ich soweit die Arbeit abgeschlossen hatte, wie sie jetzt vorliegt. Dabei war mir aber eine Arbeit von Claverie entgangen, welcher diese Methode schon auf die Magnetisirung mit Entladungen angewendet hatte.[1]) Diese Abhandlung ent-

1) Claverie, Compt. rend. **101.** p. 947. 1885.

Digitized by Google

hält ein einziges Beispiel, welches mit meinen Versuchen übrigens nicht vollkommen übereinstimmt, wie man sehen wird.

Zu meinen Versuchen construirte ich einen Apparat, der es ermöglichte, gleich nachdem die Entladung vorbeigegangen war, den Magnetismus zu bestimmen, ohne dass der Stab vorerst irgend einer Manipulation unterworfen wurde. Es hat sich diese Vorsichtsmaassregel als sehr nothwendig erwiesen, da Erschütterungen die Resultate wesentlich compromittiren können.

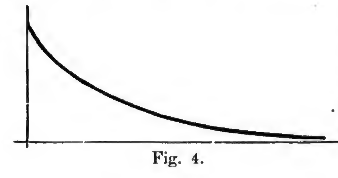
Die Methode zur Bestimmung des Magnetismus war wider die von van Rees, und ohne auf die Construction des Apparates einzugehen, fügen wir noch bei, dass weder die Aufstellung desselben noch die Manipulationen während der Versuche einen störenden Einfluss des Erdmagnetismus befürchten liessen.

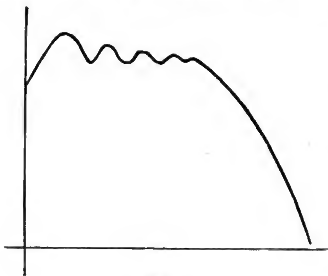
Da es sich vorderhand nur um qualitative Versuche handelte, welche den Unterschied der Magnetisirung durch Entladungen gegenüber derjenigen durch den constanten Strom scharf feststellen sollten, so wurden keine Messungen der Capacitäten, der Potentiale und des Selbstinductionscoefficienten vorgenommen. Die Batterie war mit einer Maassflasche verbunden, welche annähernd die Stärke der Ladungen gab. In dem Schliessungsbogen befand sich ein Auslader mit zwei Kugeln, welcher es möglich machte, den Schliessungsbogen entweder vollständig metallisch oder nur bis zur Schlagweite zu schliessen. Ausser dem eben beschriebenen Apparate konnten noch Widerstände oder Spulen zur Vermehrung der Selbstinduction eingeschaltet werden. Der Stahl, welcher zur Verwendung kam, war theils Stahldraht, theils Silberstahl, wie er im Handel vorkommt, theils speciell zu magnetischen Zwecken hergestellter Stahl aus den Eisenwerken von Pinat & Cie. in Allevard. Die Stäbe waren überall, wo es nicht besonders bemerkt ist, lang im Verhältniss zu ihrem Durchmesser (megapolar nach Jamin). Vor dem Gebrauch wurde jedes Stück mit grösster Sorgfalt auf Kohlenfeuer ausgeglüht und bisweilen in Wasser gehärtet. Nur solche Exemplare kamen zur Verwendung, welche vor dem Versuche keine Spur von Magnetismus erkennen liessen.

Der Gang der Versuche war nun der, dass ein solcher

Digitized by Google

Stab im eben genannten Apparat magnetisirt und sofort sein remanenter Magnetismus bestimmt wurde. Hierauf wurde er auf Milligramm genau gewogen und die Auflösung in Salzsäure begonnen. Nach jeder Abätzung wurde der Stab gewaschen und sein Magnetismus und sein Gewicht wieder bestimmt. Dieses wurde fortgesetzt, bis der Stab zu einem ganz dünnen Faden abgeätzt war, und sei hier gleich bemerkt, dass alle Stäbe mit der grössten Gleichmässigkeit in allen Punkten ihrer Oberfläche durch die Säure angegriffen wurden. Sie blieben von Anfang bis Ende vollkommen cylindrisch. Auch sei gesagt, dass durch das Auswaschen und Trocknen keine Störung erwuchs, denn vor dem Beginn des Aetzens versicherte ich mich, dass eine solche Manipulation keine Veränderung hervorbrachte. Bei dünnen Stäben konnten bis zu 60, bei dicken bis zu 100 Bestimmungen gemacht werden.


Fig. 4.


Fig. 5.

Als erste Versuchsreihe wurde die Magnetisirung mit constanten Strömen von einer Stärke bis zu 5 Ampères erzeugt. Es wurde dabei stets dafür gesorgt, dass beim Schliessen und Oeffnen des Stromes die Intensität nur allmählich zu- und abnahm. Die Resultate, welche mit dem Aetzverfahren erhalten wurden, waren in ihrem Wesen immer dieselben, und Fig. 4, welche durch 50 Beobachtungen gewonnen ist, stellt ein Beispiel dar. Als Abscissen sind die abnehmenden Gewichte des Stabes und als Ordinaten die Magnetismen, normale oder positive nach oben, anomale oder negative nach unten abgetragen. Hier fiel der Magnetismus immer normal aus, und beim successiven Aetzen nahm er in einem fort gleich-

Digitized by Google

mässig ab. Alle angewendeten Stäbe zeigten dieses Verhalten, und es wurde kein einziges Mal eine Ausnahme beobachtet.

Ganz anders gestalteten sich die Verhältnisse bei der zweiten Versuchsreihe, die mit gewöhnlichen Entladungen angestellt wurde. Die Fig. 5, 6 und 7 stellen getreu drei charakteristische Beispiele unter vielen dar, die erhalten worden sind. Bei dem ersten wurde ein Stück ausgeglühten Stahldrahtes, 60 mm lang und 1,5 mm dick, magnetisirt. Die Batterie hatte siebzehn Flaschen, die Maassflasche war auf 1 mm gestellt und die Ladung war 50. Die Entladung erfolgte, indem die Kugeln des Ausladers einander bis zur Berührung genähert wurden. Bei Fig. 6 waren die Verhältnisse gleich,

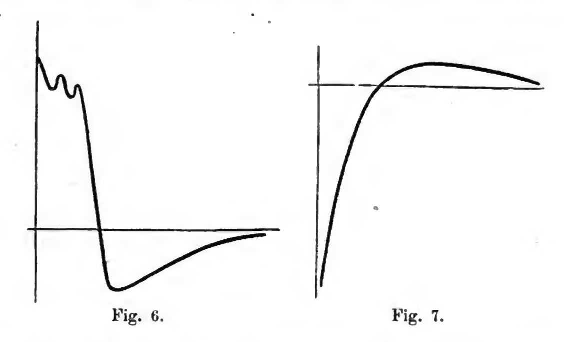


Fig. 6. Fig. 7.

nur hatte der Stahl andere Dimensionen. Er war ausgeglüht, 70 mm lang und 5 mm dick.

Die Curve 5 verläuft ganz oberhalb der Abscissenaxe, der freie Magnetismus war also niemals anomal, bei der Curve 6 dagegen hatte der freie Magnetismus nach Wegnahme einer gewissen Dicke des Stahles sein Vorzeichen umgekehrt. Für die Fig. 7 endlich war der freie Magnetismus am Anfang schon anomal, und er wurde in einer gewissen Tiefe als normal gefunden. Hier hatte die Batterie nur dreizehn Flaschen und die Entladung war dadurch erfolgt, dass die Kugeln des Ausladers einander nur bis zur Schlagweite genähert worden waren. Der Stahl war ausgeglüht und hatte dieselben Dimensionen wie der für Fig. 5. Die Curve 5 ist durch 44 Punkte,

Digitized by Google

die Curve 6 durch 36 und die Curve 7 durch 27 Punkte bestimmt worden.

Die auf- und absteigenden Theile dieser Linien weisen jedenfalls auf äusserst complicirte Lagerungsverhältnisse der Elementarmagnete hin. In den Theilen oberhalb der Abscissenaxe bedeutet ein Steigen der Curve, dass in der entsprechenden Schicht, welche weggeätzt worden ist, der Magnetismus negative oder anomale Polarität hatte, ein Fallen der Curve deutet dagegen auf eine normale Polarität in der entsprechenden Schicht.

In einigen Fällen, wo gehärteter Stahl zur Verwendung kam, zeigte sich, dass der freie Magnetismus, welcher sich gleich nach der Entladung vorfand, allmählich und ohne dass irgend welche Manipulation vorgenommen wurde, bei ruhigem Liegen während einiger Zeit abnahm. Der Magnetismus strebte so einer gewissen Grenze zu, bei welcher er dann stationär blieb und selbst bei längerem Liegen sich nicht mehr änderte. Bei ausgeglühtem Stahle wurde diese Erscheinung nicht oder nur sehr wenig ausgesprochen beobachtet. Es wurde die Auflösung in Salzsäure in solchen Fällen nur dann begonnen, wenn die Constanz eingetreten war. Auch sei noch bemerkt, dass bei denjenigen Versuchen, bei welchen die Auflösung eines Stabes mehr als einen Tag beanspruchte, immer genau controllirt wurde, ob der Magnetismus am folgenden Tag genau gleich gefunden wurde, wie ihn die letzte Bestimmung tags zuvor bei Unterbrechung der Beobachtungen ergeben hatte.

Sodann machte ich noch einige Versuche mit der ersten Savary'schen Methode, also mit dem geradlinig ausgespannten Draht, um zu sehen, ob hier auch diese schichtenweise Magnetisirung eintrete. Es hat sich das in der That auch gezeigt, und die Curven, die durch Abätzen erhalten wurden, zeigten denselben Charakter wie die in den vorigen Figuren 5 und 6. Ich habe hier ein einziges Beispiel erhalten, bei welchem die Curve, nachdem sie unterhalb der Abscissenaxe gelangt war, nachher noch einmal über dieselbe hinauf kam, aber in diesem letzten Zweig waren die Magnetismen nur noch sehr schwach und nicht mehr mit voller Sicherheit zu bestimmen. Ich erwähne das aus dem Grunde, weil das einzige Beispiel, welches sich in der schon citirten Arbeit von Herrn Claverie be-

Digitized by Google

findet, durch eine Curve dargestellt werden müsste, welche viermal die Abscissenaxe schneiden würde. In meinen Beobachtungen zeigte sich also, mit Ausnahme dieses vereinzelten Falles, nie mehr als ein einziger Schnittpunkt mit der Abscissenaxe.

Nachdem ich auf die beschriebene Weise den Unterschied zwischen der Magnetisirung durch gewöhnliche Entladungen und der durch den constanten Strom festgestellt hatte, versuchte ich die Aspirationsentladung magnetisirend wirken zu lassen. Diese Versuchsweise hat zu Resultaten geführt, welche alle denselben Charakter trugen. Fig. 8 gibt ein Beispiel für Stahldraht von 60 mm Länge und 1,5 mm Dicke und eine Aspirationsentladung, bei welcher die Transformation sehr gross war. Die gewöhnliche Entladung betrug am Galvanometer gemessen 40, und wenn sie aspirirend wirkte, wurde die Electricitätsmenge auf 590, also beinahe auf das 15fache gesteigert. Hier ist nun auch eine schichtenweise Lagerung zu erkennen, wie bei den gewöhnlichen Entladungen, allein es besteht doch zwischen dieser Magnetisirung und derjenigen, welche wir in Fig. 4 für den constanten Strom erhalten haben, eine unverkennbare Aehnlichkeit. Einige Versuche haben sogar Curven ergeben, welche geradezu die Form derjenigen in Fig. 4 besassen, und wenn am Eingange gesagt wurde, dass die Aspirationsentladung auf die Elementar-

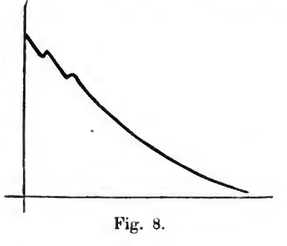


Fig. 8.

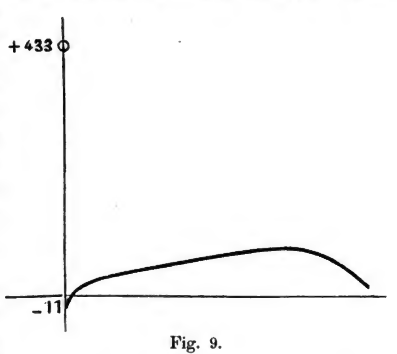


Fig. 9.

Digitized by Google

magnete wie ein heftiger Stoss, vorwiegend in einem einzigen Sinne wirke, so mag das durch diese Versuche eine Bestätigung finden.

Sodann ging ich dazu über, zu untersuchen was für eine Wirkung eine gewöhnliche Entladung auf einen Stab ausübe, welcher vorher schon durch eine Aspirationsentladung magnetisirt worden war. Ich liess also zunächst eine Entladung der letzten Art magnetisirend wirken. Die Bestimmung ergab als freien Magnetismus + 433,.was in der Fig. 9 durch den einzelnen Punkt angedeutet ist. Würde ich nun die Aetzung vorgenommen haben, so hätte ich eine Curve bekommen, welche etwa wie die von Fig. 8 verlaufen wäre. Ich liess aber nunmehr eine gewöhnliche Entladung in demselben Sinne wie vorher die Aspiration wirken. Das Resultat war, dass der freie Magnetismus nur noch — 11 war. Es hatte also die gewöhnliche Entladung scheinbar die Wirkung der Aspiration fast vollkommen weggewischt. Jetzt wurde das Aetzen begonnen und die Curve zeigt, dass nun die Vertheilung im Stabe eine vollständig andere geworden war. Dieses merkwürdige Resultat berechtigt, wie mir scheint, die Vermuthung, welche weiter oben ausgesprochen wurde, dass die gewöhnliche Entladung ähnlich wie eine Erschütterung auf die Elementarmagnete wirkt, welche infolge der Aspirationsentladung in einem labilen Zustande sind.

Es wird sich vielleicht die am Eingange dieser Arbeit erwähnte Erscheinung der störenden Veränderungen der Ruhelage in den Galvanometern bei den Untersuchungen über die electrische Aspiration auf Grund hiervon in Angriff nehmen lassen.

Wenn man sich fragt, wie eine solche schichtenweise Magnetisirung durch die Entladung zu Stande kommen kann, so kann man sich das folgendermaassen auslegen. Die erste Oscillation magnetisirt bis zu einer gewissen Tiefe, und wenn der Stab hinreichend dick genommen wird, so gelangt die Wirkung wahrscheinlich auch nicht bis zu der Axe des Stabes. Das kann sich dadurch erklären, dass die äusseren Schichten des Metalles auf die inneren eine Art Schirmwirkung ausüben. Die zweite Oscillation würde an und für sich weniger tief magnetisiren als die erste, und die ihr entsprechende Polarität

Digitized by Google

ist der bereits vorhandenen entgegengesetzt. Diese zweite magnetische Schicht wird die erste theilweise zerstören. Sie könnte aus folgendem Grund dieselbe vielleicht auch ganz vernichten und möglicherweise selber noch prädominirend wirken. Die maximale Intensität der zweiten Oscillation ist dem absoluten Werth nach kleiner als die der ersten. Nach den classischen Arbeiten von G. Wiedemann weiss man aber, dass, wenn ein Strom von einer beliebigen Intensität einen permanenten Magnetismus erzeugt hat, ein entgegengesetzter Strom von viel geringerer Intensität ausreicht, um diesen Magnetismus zu zerstören, und so könnte auch in unserem Fall die zweite Oscillation den permanenten Magnetismus der ersten Oscillation gänzlich vernichten und selber noch magnetisirend wirken. Für die weiteren Oscillationen treten dann dieselben Erscheinungen wieder ein. Der gesammte Magnetismus im cylindrischen Stab setzt sich schliesslich aus einer Reihe von coaxialen magnetischen Schichten mit abwechselnd entgegengesetzter Polarität zusammen. Die Lagerungsverhältnisse der Molecularmagnete sind, wie man sieht, für oscillatorische Entladungen jedenfalls äusserst complicirt, und sie werden auch wesentlich durch die Natur des Stahles, sowie durch seine Dimensionen bedingt sein. Eine weitere Complication bringt wohl noch die Hysteresis hinein, indem die Zeit, welche die Elementarmagnete gebrauchen, um sich in ihre jeweiligen Lagen einzustellen, möglicherweise im Vergleich zu der Schwingungsdauer der oscillatorischen Entladung gross ist.

Digitized by Google

5. *Ueber magnetische Ungleichmässigkeit und das Ausglühen von Eisen und Stahl* [1]; *von A. Ebeling und Erich Schmidt.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Abth. II.)

Seit längerer Zeit sind in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Versuche im Gange, welche vergleichende Bestimmungen über die verschiedenen Methoden zur Untersuchung magnetischer Materialien bezwecken. Hierbei traten bald verschiedene Schwierigkeiten auf, deren wichtigste die Ungleichmässigkeit der Materialien ist. [2])

Die Annahme, dass das technisch beste Eisen, weiches schwedisches Schmiedeeisen, das homogenste und für magnetische Untersuchungen das geeignetste sei, bestätigte sich nicht. Eine bestimmte Sorte, die in einigen Stücken von hoher magnetischer Güte war, erwies sich in anderen unverhältnissmässig schlecht.

Es gab nun zwei Möglichkeiten, entweder das Material an sich war inhomogen, also für genaue Untersuchungen ungeeignet, oder die Behandlungsweise (es wurde so gut als möglich im offenen Holzkohlenfeuer ausgeglüht) war eine unzureichende.

In Bezug auf die chemischen und mechanischen Eigenschaften hat man Inhomogenität selbst in kleineren Stücken von Eisen nachgewiesen. [3]) Es liess sich also auch erwarten, dass sie magnetisch vorhanden seien. Aus der häufig gemachten Angabe, dass das Material gut ausgeglüht sei, darf man wohl

1) Auszug aus der Veröffentlichung in der Zeitschr. für Instrumentenkunde **16.** p. 77—87. 1896.

2) Vgl. den Bericht über die Thätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in der Zeit vom 1. März 1894 bis 1. April 1895, Zeitschr. f. Instrumentenk. **15.** p. 331. 1895.

3) R. Hennig, Wied. Ann. **27.** p. 321. 1886; P. Gruner, Wied. Ann. **41.** p. 334. 1890; H. Wedding, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure **39.** p. 1169. 1895.

Digitized by Google

schliessen, dass die Ansicht verbreitet ist, durch Ausglühen liessen sich diese Unregelmässigkeiten fortschaffen.

Theils um hierüber Aufschluss zu erhalten, theils um das brauchbarste Material zu finden, sind die folgenden Versuche angestellt worden, und zwar ist zunächst eine Reihe von Eisen- und Stahlstäben auf Gleichmässigkeit geprüft und dann untersucht worden, ob magnetisch inhomogene Materialien durch möglichst einwandfreies Ausglühen gleichmässig werden.

1. Prüfung der Gleichmässigkeit von Eisen- und Stahlstäben.

Zur Prüfung der magnetischen Gleichmässigkeit wurde ein Volljoch aus Stahlguss benutzt. Dasselbe hatte eine Länge von 18 cm, einen Querschnitt von 2×24 qcm und einen inneren Luftraum zur Aufnahme der Magnetisirungsspule von 10 cm Länge, 6 cm Höhe und 6 cm Breite. Die innere Bohrung der Magnetisirungsspule besass einen Durchmesser von 1,5 cm und enthielt in ihrer Mitte die kleine, 1,5 cm lange Inductionsspule, welche den Stab eng umschloss. Zur Herstellung des magnetischen Schlusses dienten geeignete Backen aus Schmiedeeisen.

In diesem Volljoch wurden nun cylindrische Stäbe von 33 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser (die Wahl der Dimensionen ist eine willkürliche) auf Gleichmässigkeit geprüft, indem nacheinander verschiedene Stellen derselben eingespannt wurden. Bei den hier in Frage stehenden Versuchen wurden je drei Stellen geprüft, die Mitte und die beiden Enden der Stäbe; diese drei Stellen vertheilen sich ziemlich gleichmässig über die Länge der Stäbe. Alle drei Messreihen wurden dicht nacheinander angestellt, damit möglichst die gleichen Bedingungen für sie vorhanden waren. An jeder Stelle führte man die Hälfte eines cyklischen Magnetisirungsprocesses aus, indem man, ausgehend von der höchsten benutzten Intensität des magnetisirenden Stromes, stufenweise zu Null herunterging und nach Commutiren des Stromes wieder bis zur höchsten Stromstärke aufstieg. Man gelangte so zu der Beziehung zwischen der Induction $\mathfrak{B}$ und der Feldintensität $\mathfrak{H}$, welche durch die in Fig. 1 schematisch dargestellte hysteretische Schleife geliefert wird. Beobachtet ist also jedesmal von der Schleife der Theil abc; die zweite Hälfte cda ist fortgelassen, weil sie mit

Digitized by Google

der ersten fast genau übereinstimmte, wie mehrfache Versuche bestätigt haben. Es sind dann die Werthe negativer Induction ($-\mathfrak{B}$) als positive Werthe in die Curven eingetragen, indem auch die zugehörigen Werthe von $\mathfrak{H}$ positiv genommen sind, d. h. also, es ist die halbe Fläche *a b e f a* gezeichnet worden.

Die Wiederholung einer Bestimmung ergab im allgemeinen genau dasselbe Resultat; unwesentliche Abweichungen kamen jedoch zuweilen vor.

Zur Construction der Curven hat man die Werthe der Feldintensität $\mathfrak{H}$ und der stufenweisen Aenderung $\Delta\mathfrak{B}$ der Induction zu berechnen, welch' letztere durch die Aenderung des erregenden Stromes hervorgerufen wird und dem Ausschlag des ballistischen Galvanometers proportional ist.

Fig. 1.

Die Feldintensität $\mathfrak{H}$ für die Mitte der Spule ist gegeben durch die Gleichung

$$\mathfrak{H} = 4\pi n i \frac{1}{\sqrt{1 + 4\frac{r^2}{l^2}}},$$

wo n die Windungszahl der magnetisirenden Spule pro Centimeter, l die Länge ihres Wickelungsraumes, r den mittleren Radius der Spule und i die Intensität des magnetisirenden Stromes bedeutet. Ferner ist

$$\Delta\mathfrak{B} = \frac{b w \alpha}{n_1 s}.$$

Hierin bedeutet w den Gesammtwiderstand des secundären Kreises, n_1 die Windungszahl der secundären Spule, s den Querschnitt des Eisenstabes, b den Werth der Constante des ballistischen Galvanometers und α den Ausschlag des Galvanometers, auf Bogenwerthe reducirt.

Durch Summirung der einzelnen $\Delta\mathfrak{B}$ gewinnt man die Werthe der Induction $\mathfrak{B}$ selber. Alle Daten wurden in absoluten Werthen des electromagnetischen C. G. S.-Systems ausgedrückt. Da es sich hier nur um relative Werthe handelt, soll nicht näher auf die Bestimmung der einzelnen Grössen eingegangen werden.

Digitized by Google

Ein vollkommener magnetischer Schluss ist wegen der Backen, die den Stab einklemmen, nicht zu erreichen; es war deshalb zu untersuchen, ob die aus dem Joch hervorragenden Enden der Stäbe die Messungen beeinflussten. Dass dies nicht der Fall war, wurde auf zwei Arten nachgewiesen.

1. Man schob eine Secundärspule über das aus dem Joch hervorragende Ende des Stabes und commutirte dann den Erregerstrom bei maximaler Stromstärke, d. h. man nahm die grösstmöglichen magnetischen Aenderungen im Innern des Joches vor; im Galvanometer, in dessen Kreis die Inductionsspule lag, zeigte sich dabei *keine* Ablenkung.

2. Ein Stab aus weichem schwedischen Schmiedeeisen von 28 cm Länge wurde nach und nach auf 18 cm verkürzt, sodass er schliesslich gerade in das Joch passte. In seiner ursprünglichen Länge und nach jeder Verkürzung wurde der Stab an ein und derselben Stelle, und zwar in der Mitte, geprüft. Die Curven, die bei den Längen 28, 23 und 18 cm erhalten sind, wobei der Stab möglichst genau an dieselbe Stelle gebracht wurde, stimmten vollkommen miteinander überein.

2. Resultat der Prüfung der magnetischen Gleichmässigkeit.

Eine grössere Anzahl von Stäben, theils ungeglüht, theils im offenen Holzkohlenfeuer geglüht, aus Schmiedeeisen, Walzeisen, Stahl, Gusseisen und Stahlguss wurden in der angegebenen Weise auf Gleichmässigkeit geprüft. Dabei fand man eine Reihe von Stäben, die verhältnissmässig wenig ungleichartig waren, andere zeigten bedeutende Unregelmässigkeiten. Die geringsten Verschiedenheiten zeigte das gegossene Eisen.

Von allen bisher untersuchten Stäben hat sich jedoch erst ein einziger, und zwar ein solcher aus Stahlguss, soweit die benutzte Untersuchungsmethode diesen Schluss gestattet, als merklich gleichmässig erwiesen.

Als Beispiel seien in Fig. 2 für einen Stab aus bestem weichen schwedischen Schmiedeeisen die an den drei verschiedenen Stellen gewonnenen Inductionsschleifen wiedergegeben; dabei entsprechen die ausgezogenen, gestrichelten und strichpunktirten Curven je einer der drei Stellen. Dieser Stab ist aus demselben Material hergestellt, das eingangs erwähnt wurde;

Digitized by Google

er ist der ungleichmässigste, der im Verlaufe dieser Untersuchungen aufgefunden ist. Weiter unten sind in Fig. 3—6 noch einige weitere Beispiele gegeben; jedoch sind dort nur für je zwei Stellen des Stabes die Curven gezeichnet.

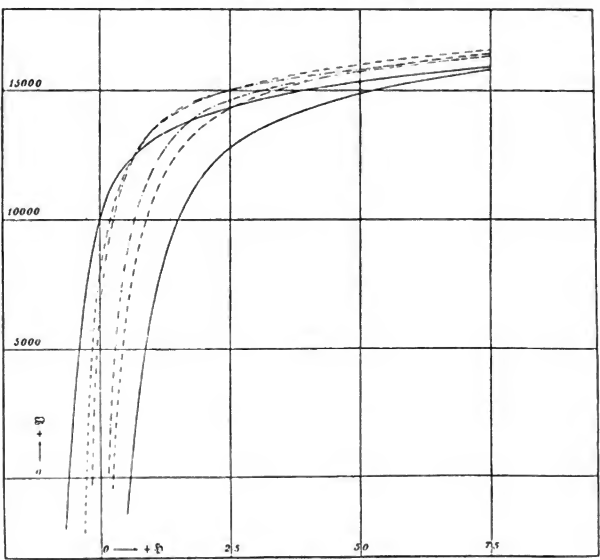


Fig. 2.

3. Ausglühen von Stäben.

Nachdem nachgewiesen war, dass fast alle Eisenstäbe magnetisch inhomogen waren, blieb zu untersuchen, ob diese Ungleichmässigkeiten durch irgend ein Ausglühverfahren entfernt werden können.

Es ist allgemein bekannt, dass Eisen durch Ausglühen magnetisch besser oder „weicher" wird. Dies zeigt sich darin, dass der Energieumsatz durch Hysteresis, der dem Flächeninhalt der Inductionsschleife proportional ist, durch Ausglühen kleiner wird; in der Hauptsache liegt dies daran, dass der Werth der Coercitivkraft ein geringerer wird. Auch ändert

Digitized by Google

sich sowohl der Maximalwerth der Permeabilität, wie die Gestalt der Permeabilitätscurve, indem der Anstieg und Abfall der Inductionscurven für die niedrigen Werthe der Feldintensität ein steilerer wird.

Naturgemäss wird die Art des Ausglühens von Einfluss sein; man wird also ein magnetisch homogenes Material durch schlechtes Ausglühen auch verschlechtern können. Ein magnetisch recht gleichmässiger Stab aus Stahlguss, welcher so ausgeglüht wurde, dass das eine Ende auf ca. 1000° C. gehalten wurde, während das andere Ende gar nicht zum Glühen kam, zeigte jedenfalls nach dem Versuch sehr starke Unterschiede in den Curven.

Für den vorliegenden Zweck musste man mithin beim Ausglühen alle Theile der Stäbe gleichen Temperaturen aussetzen. Dazu bedurfte man eines Ofens mit gleichmässiger Temperaturvertheilung von genügender Dauer und mit langsamem Temperaturabfall.

Die ersten Versuche sind mit einem Gasofen angestellt, der demjenigen ähnlich war, welcher bei den pyrometrischen Arbeiten von Holborn und Wien in der Reichsanstalt benutzt wurde[1]). Eingehende Versuche, an denen sich Hr. Diesselhorst betheiligte, zeigten, dass ein solcher Ofen, was Gleichmässigkeit der Temperaturverhältnisse betrifft, bei geeignetem Bau sehr wohl verwendbar wäre. Nach einer allgemeinen Annahme ist es aber nothwendig, das Material der hohen Temperatur lange Zeit hindurch auszusetzen, und dies war mit dem genannten Ofen nur unter Aufwand von sehr grosser Mühe zu erreichen. Ausserdem war eine langsame, gleichmässige Abkühlung mit Schwierigkeiten verbunden.

Um unter nach jeder Richtung geeigneten Bedingungen arbeiten zu können, wandte man sich an die Kgl. Porzellan-Manufactur mit der Bitte, in einem der dortigen grossen Oefen einige Stäbe ausglühen zu dürfen. Die Erlaubniss hierzu wurde auf das bereitwilligste gewährt, wofür Hrn. Director Dr. Heinecke auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei; den Hrn. Dr. Pukall und Marquardt sei für die freundliche Unterstützung bei den Versuchen ebenfalls bestens gedankt.

1) Holborn u. Wien, Zeitschr. f. Instrumentenk. 12. p. 257, 296. 1892; Wied. Ann. 47. p. 107. 1892.

Digitized by Google

Das Ausglühen der Stäbe geschah bei den endgültigen Versuchen in folgender Weise: In der mittleren der drei übereinander liegenden Kammern eines cylindrischen Ofens von fast 4 m innerem Durchmesser war ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr von 150 cm Länge und etwa 1,5 cm lichter Weite horizontal so eingelegt, dass das offene Ende eben noch frei nach aussen ragte. Es war von einem Thonrohr umgeben, welches auf zwei Stössen von Chamottekapseln auflag, die zur Aufnahme der Porzellangegenstände dienen. Das Thonrohr wurde beim Vermauern der Ofenöffnung mit eingemauert. In dem Porzellanrohr, nahe am geschlossenen Ende, also tief im Ofen, lag der auszuglühende Stab; derselbe lag flach im Rohre.

Um das Zuströmen frischer Luft abzuschwächen, wurde das Porzellanrohr durch einen Kork lose verschlossen; zur weiteren Beschränkung der oxydirenden Wirkung der Luft wurde vor den Stab ein beliebiges Stück Eisen in das Rohr gelegt, von jenem durch ein Thonrohr getrennt. Es wurde erreicht, dass die Oxydschichten der ausgeglühten Stäbe weniger als 0,01 mm betrugen.

4. Temperaturverlauf und Temperaturvertheilung im Ofen der Königlichen Porzellan-Manufactur.

Um über die Temperaturverhältnisse des Ofens Aufschluss zu erhalten, benutzte man die von Holborn und Wien in der Reichsanstalt ausgearbeitete Methode der Messung hoher Temperaturen.[1]) Von dem Le Chatelier'schen Thermoelement, bestehend aus Platin und einer Legirung von Platin mit 10 Proc. Rhodium, befand sich der eine Draht im Innern eines 124 cm langen, capillaren Porzellanrohrs, die Rückleitung lag frei in dem umhüllenden Rohr, in dem sonst die Stäbe geglüht wurden. Die Löthstelle *Pt*/*PtRh* war an das innere Ende des Capillarrohres gebracht und liess sich mit diesem verschieben.

Die durch die Zuleitungen bedingten Contactstellen *Pt*/*Cu* und *PtRh*/*Cu* befanden sich bei diesem Versuche in einem Wasserbade, durch U-förmige Glasröhren gegen Wasser isolirt. Die Temperatur des Wassers blieb während des Versuchs, der über 50 Stunden dauerte, bis auf wenige Grade constant und betrug im Mittel 25° C. Auf diese Temperatur wurde

1) Holborn u. Wien, Wied. Ann. 56. p. 395. 1895.

Digitized by Google

die Nulllage des Messinstrumentes eingestellt. Dasselbe war ein d'Arsonval-Galvanometer der Firma Keiser & Schmidt in Berlin, das von Holborn und Wien als Pyrometer geaicht ist.[1]) Dasselbe gestattet direct die Temperatur der Contactstelle $Pt/PtRh$ abzulesen.

Der *Temperaturverlauf* im Ofen war derart, dass die höchste beobachtete Temperatur von rund 1000° C. etwa 28 Stunden, nachdem der Ofen angefeuert war, erreicht wurde; die Beobachtungen wurden etwa 12 Stunden nach dem Anfeuern mit ca. 270° C. begonnen. Solange noch gefeuert wurde, kamen Schwankungen der Temperatur vor, welche durch das Aufschütten von Kohle und durch Abrosten hervorgerufen wurden. Während der übrigen ca. 36 Stunden nahm die Temperatur langsam und gleichmässig ab.

Die *Temperaturvertheilung* im Ofen wurde dadurch bestimmt, dass die Löthstelle $Pt/PtRh$ in dem Porzellanrohr verschoben wurde.

Während des Anstieges der Temperatur begann der Raum von gleichmässiger Temperatur bei etwa 40 cm Abstand von der inneren Ofenwand, während der Abkühlung waren schon von 20 cm ab keine Temperaturunterschiede in dem Porzellanrohr nachzuweisen. Da die auszuglühenden Stäbe in einem Abstand von etwa 70—110 cm lagen (der Durchmesser des Ofens betrug, wie bereits angegeben ist, fast 4 m), so befanden sich mithin alle Theile derselben während des Glühens auf durchaus gleichmässiger Temperatur.

5. Ergebniss der Glühversuche.

In dem Ofen der Kgl. Porzellan-Manufactur sind vier verschiedene Typen von Eisensorten in der angegebenen Weise ausgeglüht worden, und zwar congruente Stäbe von 33 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser:

1. aus schwedischem Schmiedeeisen,
2. „ Walzeisen,
3. „ Wolframstahl,
4. „ Stahlguss.

Von jedem Stabe kamen, wie in Abschnitt 1 beschrieben, drei Strecken von je 10 cm zur Untersuchung.

1) Holborn u. Wien, Wied. Ann. **56.** p. 395. 1895.

Digitized by Google

Die Resultate sind in den Fig. 3—6 zusammengestellt, und zwar geben die Fig. 3a—6a die Inductionsschleifen vor dem Glühen, Fig. 3b—6b dieselben nach dem Glühen, nachdem die Oxydschicht von den Stäben mit Schmirgelpapier vorsichtig abgerieben worden war. In den Fig. a und b entsprechen jedesmal die gleichgezeichneten Curven gleichen Stellen des Stabes. Der Uebersichtlichkeit wegen sind jedesmal von den drei beobachteten Curven nur zwei, und zwar die am stärksten differirenden, gezeichnet.

Auch mit der Oxydschicht wurden die ausgeglühten Stäbe geprüft. Dabei war nur der schmiedeeiserne Stab gerade zu richten, und zwar um etwa 3 mm auf seine Länge von 33 cm. Das Richten geschah durch Biegen mit der Hand. Die Curven sind nicht mitgetheilt; dieselben weichen nur unwesentlich von den Curven b ab. Bemerkenswerthes über dieselben wird bei den einzelnen Stäben besprochen werden.

Beim Entfernen der Oxydschicht wurden auch bei den anderen Stäben die ganz geringfügigen Durchbiegungen entfernt. Der schmiedeeiserne und der Stahlstab waren vor dem Abdrehen im offenen Holzkohlenfeuer geglüht, die beiden anderen Stäbe sind so, wie das Material eingeliefert war, zum Abdrehen benutzt.

In allen vier Fällen wurde das Material, wie man erwartet hatte, weicher; am wenigsten geändert hat sich das Walzeisen. Hinsichtlich der erreichten Gleichmässigkeit ist Folgendes zu bemerken.

1. Der schmiedeeiserne Stab ist nach dem Glühen magnetisch fast ebenso inhomogen als vorher (vgl. Fig. 3a und 3b).[1]

2. Der Stab aus Walzeisen war bereits vor dem Glühen ziemlich gleichmässig (vgl. Fig. 4a); ein etwas weniger regelmässiger Stab aus dem gleichen Material war leider verunglückt. Die mit dem ersteren gewonnenen Resultate sind deshalb weniger ausgeprägt. Vollkommene Gleichmässigkeit ist auch in Fig. 4b nicht vorhanden.

---

1) Dass dieses Resultat durch das Biegen des Stabes nicht beeinflusst ist, wurde inzwischen durch ein nochmaliges Ausglühen des Stabes nachgewiesen, wobei derselbe gerade blieb. Die in Fig. 3b angegebenen Unregelmässigkeiten sind erhalten geblieben, nur ist der Stab noch weicher geworden.

Digitized by Google

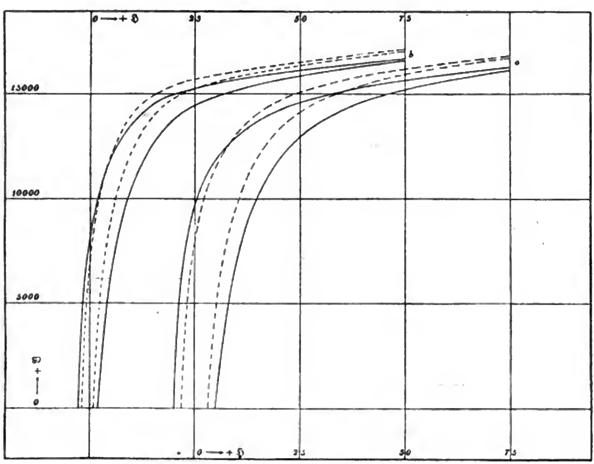


Fig. 3 a, b. Schmiedeeisen.

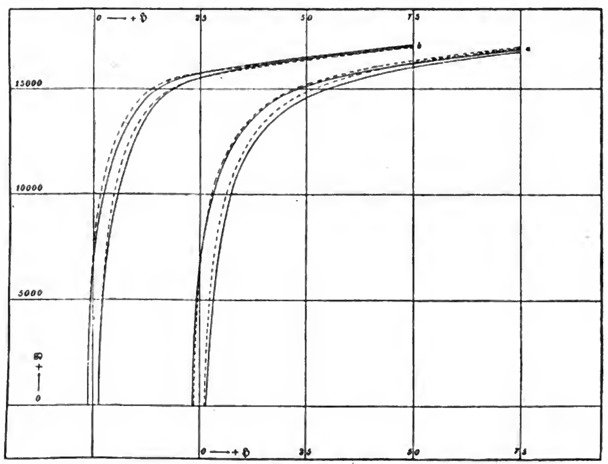


Fig. 4 a, b. Walzeisen.

Digitized by Google

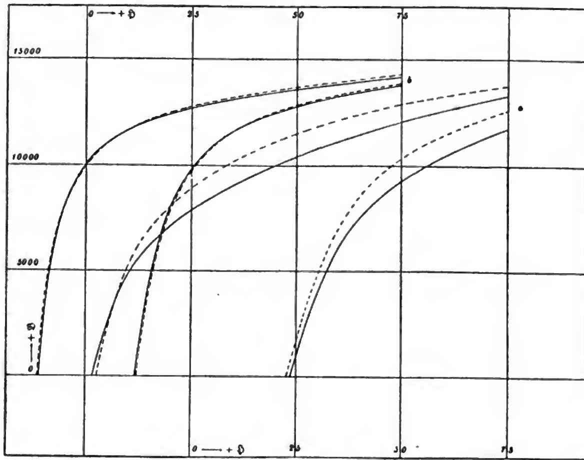


Fig. 5 a, b. Wolframstahl.

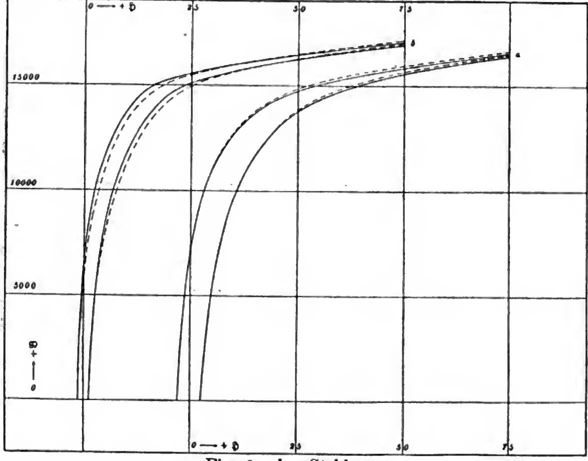


Fig. 6 a, b. Stahlguss.

Digitized by Google

3. Der Stahlstab ist durch das Ausglühen bedeutend besser geworden (vgl. Fig. 5a und b).

4. Der Stab aus Stahlguss war auch vor dem Glühen schon recht gleichmässig, ein weniger regelmässiger stand nicht zur Verfügung. Es kam hier hauptsächlich darauf an, zu untersuchen, in welcher Weise das Ausglühen auf dieses Material wirkt. Es ist schon vorher erwähnt worden, dass dasselbe durch Glühen bedeutend weicher geworden ist. Die Curven in Fig. 6b differiren stärker untereinander, als man gemäss Fig. 6a erwarten sollte; eine Controllbeobachtung an allen drei Stellen bestätigte jedoch durchaus dieses Resultat. Die hier nicht mitgetheilten, mit dem oxydirten Stab gewonnenen Curven stimmten sehr gut überein, sodass man annehmen muss, dass auf diesen Stab auch schon die geringfügige mechanische Bearbeitung des Richtens und Abschmirgelns ungünstig eingewirkt hat.

Das Resultat der Glühversuche lässt sich etwa dahin zusammenfassen: Ausglühen von Eisen kann, wenn es wirklich gleichmässig geschieht, zuweilen vortheilhaft sein, wenn man ein gleichmässiges Material gewinnen will; dies zeigt der Stab aus Wolframstahl. Durch ungleichmässiges Glühen wird man das Material jedoch verschlechtern. Andererseits kann man nicht etwa jedes Material durch Glühen magnetisch homogen machen, wie dies in deutlicher Weise der schmiedeeiserne Stab zeigt. Ob in einem solchen Fall die magnetische Inhomogenität mit einer Unregelmässigkeit in der chemischen Zusammensetzung identisch ist, soll untersucht werden, nachdem einige weitere beabsichtigte Versuche mit den Stäben angestellt sind.

Nach dem Ergebniss der Versuche kann man die folgenden Sätze aufstellen:

1. Gleichmässiges Material liefert am wahrscheinlichsten ein sorgfältig überwachter Guss.

2. Gleichmässiges Ausglühen von Eisen ist in jedem Falle vortheilhaft.

3. Ungleichheiten im geschmiedeten Eisen konnten bei den angestellten Versuchen durch Ausglühen nicht beseitigt werden.

Digitized by Google

6. *Prüfung der magnetischen Homogenität von Eisen- und Stahlstäben mittels der electrischen Leitungsfähigkeit*[1]; *von A. Ebeling.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Abth. II.)

In der voranstehenden Arbeit war die Prüfung der magnetischen Homogenität in der Weise ausgeführt, dass für je drei Strecken eines cylindrischen Stabes in einem geschlossenen Joch die hysteretische Schleife (Beziehung zwischen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{H}$) aufgesucht wurde.

Diese Untersuchungsart erforderte sehr viel Zeit; auch musste bei jeder Bestimmung ein Stück von 10 cm geprüft werden, weil der innere Luftraum des Joches diese Länge besass, während es wünschenswerth war, noch kürzere Strecken der Untersuchung zu unterwerfen.

Nach den Literaturangaben übertreffen nun die Werthe der electrischen Leitungsfähigkeit für weiches Eisen diejenigen für weichen Stahl unter Umständen bis etwa 70 Proc. Hiernach konnte man erwarten, dass magnetische Unregelmässigkeiten sich auch in den Werthen der electrischen Leitungsfähigkeit bemerkbar machen würden. Diese Vermuthung bestätigte sich durchaus.

Untersuchungsmethode. Man schickte einen constanten Strom von höchstens 1 Amp. durch den zu prüfenden Stab und setzte zwei miteinander fest verbundene, im constanten Abstand von 4 cm stehende und mit $^1/_2$ kg belastete Messingschneiden an verschiedenen Stellen des Stabes auf. Dieselben lagen mit einem Ballastwiderstand von 100 Ohm und mehr, einem ballistischen Galvanometer von 5,5 Ohm Widerstand und einem Ausschalter in einem Kreise.

Da der Querschnitt der Stäbe in allen Theilen gleich war, so mussten die Ausschläge des Galvanometers, die beim Schliessen des Kreises entstanden, den Widerständen der von den Schneiden eingeschlossenen Theile proportional sein. Dass

---

1) Abdruck aus der Zeitschr. f. Instrumentenk. **16.** p. 87—88. 1896.

Digitized by Google

der Uebergangswiderstand der Schneiden unmerklich klein war, wurde constatirt.

Die Schneiden wurden nach und nach von dem einen zum anderen Ende des Stabes und wieder zurück verschoben, um die Fehler infolge von Temperatur- und Stromänderungen möglichst zu beseitigen.

Resultat. Im ganzen sind etwa 40 Stäbe hinsichtlich der Vertheilung der electrischen Leitungsfähigkeit geprüft, etwa die Hälfte ist auch auf magnetische Homogenität untersucht worden. Ausführliche Angaben über die Versuche werden demnächst, nachdem einige besondere Punkte aufgeklärt sind, veröffentlicht worden; hier soll nur das allgemeine Resultat angegeben werden.

Aus den Versuchen geht hervor, dass diejenigen Eisen- und Stahlstäbe, welche geringe Unterschiede in den Werthen der electrischen Leitungsfähigkeit zeigen, auch geringe magnetische Inhomogenitäten besitzen. Der umgekehrte Satz, dass alle magnetisch homogenen Materialien auch Gleichmässigkeit in der Leitungsfähigkeit aufweisen, erleidet Ausnahmen. Wahrscheinlich hat man es in einem solchen Fall mit mechanischen Fehlern des Materials zu thun.

Die stärksten bisher gefundenen Unterschiede in der Leitungsfähigkeit zeigte der in Fig. 2 der vorstehenden Arbeit in seiner magnetischen Inhomogenität dargestellte Stab; dieselben betrugen etwa 15 Proc. Der in Fig. 6a daselbst angeführte, recht gleichmässige Stab aus Stahlguss zeigte nur Unterschiede der Leitungsfähigkeit bis zu 0,8 Proc.

Sollte es sich allgemein herausstellen, dass eine Messung der electrischen Leitungsfähigkeit an die Stelle der magnetischen Untersuchung treten kann, so wird sich die Prüfung magnetischer Materialien auf Homogenität sehr vereinfachen.

Digitized by Google

7. *Beitrag zur Kenntniss der Röntgen'schen Strahlung und der Durchlässigkeit der Körper gegen dieselbe; von Oskar Zoth.*

Im Verlauf einer Reihe von Aufnahmen photographischer Schattenbilder nach dem Röntgen'schen Verfahren im hiesigen physiologischen Institute ergab sich Gelegenheit zu Versuchen über die genauere Lage des Ausgangsortes der Strahlung an den verwendeten Crookes'schen Röhren, sowie zu Durchlässigkeitsversuchen an verschiedenen Materialien, die einerseits zur Annahme eines vorläufigen zahlenmässigen Vergleichsmaasses der Durchlässigkeit führten, andererseits die Wiederholung der Röntgen'schen Pulverversuche betreffen.

Bei der geringen Kenntniss, die noch über das Wesen der neuen Strahlung besteht, dürfte vielleicht auch die Mittheilung an sich minder wesentlicher Versuchergebnisse gelegentlich Verwerthung finden können.

I.

Zwei einfache Versuche zur Bestimmung des Ausgangsortes der divergenten Strahlung von Crookes'schen Röhren.

In seiner ersten Mittheilung „Ueber eine neue Art von Strahlen"[1]) führt W. K. Röntgen „die Stelle der Wand des Entladungsapparates, die am stärksten fluorescirt, als Hauptausgangspunkt der nach allen Seiten sich ausbreitenden X-Strahlen" an. „Die X-Strahlen gehen somit von der Stelle aus, wo nach den Angaben verschiedener Forscher die Kathodenstrahlen die Glaswand treffen."

Bei allen gut wirkenden Crookes'schen Röhren verschiedener Form[2]), die bei unseren Versuchen verwendet

1) Sitzungsberichte der Würzburger physik.-med. Gesellschaft 1895, Sonderabdruck, 2. Aufl., p. 10.

2) Dieselben wurden von dem hiesigen Glasmechaniker Hrn. G. Eger hergestellt.

Digitized by Google

wurden, zeigte sich nun inmitten der stark fluorescirenden Rohrwand gegenüber der Kathode stets ein dunkler, nicht sichtlich fluorescirender Fleck, zu welchem man an neuen Röhren oft deutlich ein violettes Lichtbündel von Kathodenstrahlen verfolgen konnte; in älteren, oft gebrauchten Röhren war diese letztere Erscheinung nicht mehr deutlich, jedoch der Fleck verblieb, solange sie wirksam waren. Besonders gut war derselbe an den birnförmigen Entladungsröhren von 7—15 cm Schlagweite ausgebildet.

Mit einer solchen Röhre grösserer Form von 17 cm Schlagweite und ebener Aluminiumkathode von 37 mm Durchmesser wurden die zu beschreibenden Versuche ausgeführt. Durch die Birne wurden die Entladungen eines Ruhmkorf'schen Funkeninductors von Keiser & Schmidt geschickt, welcher 330 Windungen der primären, 52 800 Windungen der secundären Spirale besitzt und mit zwölf Accumulatoren betrieben wurde.

Die Schärfe der Schattenbilder auf der lichtempfindlichen Platte von Objecten, die 1—2 cm und mehr von der Platte abstehen, bei verhältnissmässig kurzer Entfernung der strahlenden Röhre (10—25 cm Abstand der der Kathode gegenüberliegenden fluorescirenden Rohrwand) von der lichtempfindlichen Platte lässt zunächst vermuthen, dass die Hauptmasse der wirksamen Strahlung nicht von der ganzen fluorescirenden Wand des Rohres ausgeht, welches bei der verwendeten grossen Birne eine stark fluorescirende Fläche von etwa 30 cm^2 der Platte zugewendet hatte. Für einen verhältnissmässig eng begrenzten Ausgangsort der Strahlung sprach ferner die anscheinend radiäre Anordnung der Schatten höherer undurchlässiger Objecte, die ich zuerst bei der Aufnahme eines Gewichtssatzes bemerkt hatte.

Es wurde nun folgender Versuch angestellt: Auf einem kreisrunden, für die Strahlung fast vollkommen durchlässigen Cartonblatte von 2 mm Dicke sind in einem Kreise von 7 cm Durchmesser 16 je 5 cm lange Bleistäbe von 3 mm Dicke vertical und in gleichen Abständen von einander aufgestellt. Ihre unteren Enden schliessen mit der unteren Fläche des Cartonblattes ab; im Centrum des Kreises befindet sich ein ebensolcher Stab. Diese Vorrichtung wurde auf

Digitized by Google

die in doppeltes schwarzes Naturpapier eingeschlagene lichtempfindliche Platte (Weisbrod) gesetzt und nun von oben her mit der erwähnten grossen Crookes'schen Birne aus einer Entfernung von 15 cm (der unteren fluorescirenden Rohrwand mit dem dunklen Flecke) eine halbe Stunde lang bestrahlt. Die Mitte des Kreises der Bleistäbe war dabei möglichst genau senkrecht unter die Mitte der Birne gebracht worden.

An der mit Pyrogallol-Pottasche-Entwickler hervorgerufenen Platte zeigen nun die 16 im Kreise gestellten Bleistäbe deutliche radiäre Schatten, nicht verwaschene circuläre Halbschatten, wie dies der Fall sein müsste, wenn die ganze fluorescirende Rohrwand Ausgangsort der die sichtbaren Schatten bedingenden Strahlung gewesen wäre. Der Bleistab im Centrum zeigt nur einen ganz kurzen, schwachen Schatten nach einer Seite hin. Das Centrum der Schattenradien des Kreises fällt nicht mit dem Mittelpunkte des Kreises zusammen, sondern liegt etwas excentrisch entgegen dem Schatten des centralen Bleistabes. Hieraus muss gefolgert werden, *dass die Hauptmasse der divergenten Röntgen'schen Strahlung nur aus der Richtung von einem beschränkten Flecke der Rohrwand ganz nahe der Mitte der der Kathode gegenüberliegenden Seite des Rohres ausgeht.* Diese Stelle entspricht aber dem früher erwähnten *dunklen Flecke* unserer Röhren, der bei der vorliegenden Birne nicht genau in der Mitte der Rohrbasis, sondern, da die Kathode zufällig etwas geneigt gegen die Rohraxe eingesetzt war, ein wenig excentrisch lag. Demgemäss fiel auch die Schattenfigur excentrisch aus, wenn der mittlere Bleistab unter die Mitte der Rohrbasis gebracht wurde.

Die Entfernung d des Ausgangsortes O der divergenten schattenwerfenden Strahlung von der lichtempfindlichen Platte lässt sich nun leicht finden. Stellt AB einen Bleistab von der Höhe h an der Peripherie des Kreises im Abstande $BC = r$ vom Centrum vor, der einen Schatten $BD = s$ wirft, dann ist

$$d = \frac{h}{s}(r + s);$$

woraus sich bei einer mittleren Schattenlänge $s = 18$ mm rund

$$d = 15 \text{ cm},$$

Digitized by Google

die Entfernung der *Glaswand* der Crookes'schen Röhre mit dem dunklen Flecke als Abstand des Ausgangsortes der Strahlung von der Platte ergiebt.

Ein Pendant zu diesem Versuche bildet der nachstehend beschriebene zweite. Wenn nämlich die Hauptmasse der Röntgen'schen Strahlung bei unseren Röhren wirklich hauptsächlich oder ausschliesslich vom „dunklen Flecke" der Rohrwand ausging, so musste es für die Wirkung ziemlich gleichgültig erscheinen, wenn die Strahlung des stark fluorescirenden Theiles der Rohrwand in der Umgebung des dunklen Fleckes durch Verwendung einer passenden Blendung ganz ausgeschlossen wurde. Andererseits sollte, wenn nur eine stark fluorescirende Partie der Rohrwand zur Exposition verwendet wurde, keine oder nahezu keine Einwirkung zu erwarten sein.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Eine lichtempfindliche Platte (Weisbrod 13:18 cm) wurde in drei Zeiträumen von je 30 Minuten zu je einem Drittel ihrer Fläche exponirt, während die anderen zwei Drittel jedesmal durch 2 mm dicke Bleibleche bedeckt gehalten wurden. Als beliebige Objecte wurden jedesmal eine Ahornholzkugel (stark durchlässig), ein Glassieb (minder durchlässig) und ein gestanztes Blech (fast undurchlässig) aufgelegt. Bei der ersten Exposition wurde zur Bestrahlung die unveränderte gewöhnliche Anordnung benutzt, die Mitte der fluorescirenden Rohrbasis befand sich 15 cm oberhalb dem ersten Drittel der Platte. Bei der zweiten Exposition wurde an die Rohrbasis von unten bis auf eine Entfernung von 2—3 mm eine Bleiblechblendung von 17 mm Oeffnung so vorgeschoben, dass alles bis auf den dunklen Fleck inmitten der Rohrwand abgeblendet war; so wurde das zweite Drittel der Platte, wieder genau senkrecht unter die Blendung geschoben, exponirt. Zur dritten Exposition endlich wurde dieselbe Blendung vor einen stark fluorescirenden Theil der Rohrbasis gebracht, sodass die Mitte vollkommen verdeckt war, der dritte Abschnitt der Platte daruntergebracht und im übrigen in gleicher Weise verfahren, wie bei den beiden ersten Aufnahmen. Die Platte wurde mit Pyrogallol-Pottasche-Entwickler hervorgerufen und zeigte nun folgendes Bild:

Digitized by Google

Abtheilung A: Gewöhnliche Exposition.

Abtheilung B: Bestrahlung vom „dunklen Flecke“ aus. Die Wirkung ist eine Spur schwächer, die Contraste erscheinen jedoch, hauptsächlich auch infolge Fehlens von Halbschatten und unscharfen Rändern (Glassieb) erhöht.

Abtheilung C: Bestrahlung von einer gleich grossen Stelle der stark fluorescirenden Rohrwand aus. Fast gar keine Wirkung. Die vorhandene *schwache* Wirkung erklärt die Halbschatten und Unschärfen auf A.

Diese Ergebnisse stimmen sichtlich mit denen des erstbeschriebenen Versuches vollkommen überein.

II.

Ueber die Durchlässigkeit der Körper gegen die Röntgen'sche Strahlung, verglichen mit der Durchlässigkeit von Zinn.

Es hat den Anschein, dass Untersuchungen über die Durchlässigkeit verschiedener Substanzen, insbesondere auch aus der Reihe der Krystalle[1]) gegen die Röntgen'sche Strahlung einerseits zur näheren Kenntniss dieser selbst und andererseits der untersuchten Substanzen einiges beitragen können. Doch steht der Ausdehnung solcher Untersuchungen ein Hinderniss in dem vorläufigen Mangel eines vergleichbaren Maasses der Durchlässigkeit und damit der wenn auch nur beiläufigen zahlmässigen Bestimmung derselben entgegen. Verchiedene photographische Aufnahmen, die selbst bei einer und derselben Versuchszusammenstellung zu verschiedenen Zeiten gemacht worden sind, ohne weiteres miteinander zu vergleichen geht nicht an, wenn man die veränderliche Wirksamkeit der Crookes'schen Röhren, die Einflüsse der Plattenbeschaffenheit und des Entwickelungsvorganges einigermaassen in Betracht zieht.

Zur Untersuchung des Einflusses der Schichtendicke auf die Durchlässigkeit gegen seine Strahlung hat Röntgen[2])

1) Vgl. C. Dölter: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläotologie. Jahrg. I, 1896, Heft 3.

2) l. c. p. 348.

Digitized by Google

„photographische Aufnahmen gemacht, bei denen die photographische Platte bedeckt war mit Stanniolschichten von stufenweise zunehmender Blätterzahl". Es lassen sich nun leicht Scalen von Stanniol bekannter Dicke herstellen, die alle Stufen der Durchlässigkeit gegenüber der Röntgen'schen Strahlung von der recht starken des einfachen Blattes bis zu der schon sehr geringen von 30-, 60- bis 100fachen Lagen aufweisen.

Das Stanniol erscheint mir deswegen besonders geeignet, als vorläufiges Vergleichsmaass der Durchlässigkeit zu dienen, weil bei den gewöhnlichen Dicken der im Handel erhältlichen Zinnfolien von 0,01 — 0,02 mm die Helligkeitsunterschiede der entsprechenden Schattenbilder auf der photographischen Platte von Blatt zu Blatt oder von zwei zu zwei Blättern bei passend gewählter Expositionszeit gerade noch gut bemerkbar sind, zweitens weil die Undurchlässigkeit bei zunehmender Blattzahl verhältnissmässig rasch zunimmt, sodass kein gar zu langer Scalenbereich erforderlich ist, drittens Zinnfolie bekannter und leicht bestimmbarer Dicke in ziemlicher Reinheit überall leicht zu beschaffen sein wird und Scalen daraus mit Leichtigkeit hergestellt werden können. Endlich erlaubt die Wahl dieses schon zu den undurchlässigeren Materialien zählenden Metalles als Einheit den Ausdruck der Durchlässigkeit für die meisten Körper durch ganze Zahlen, die doch nur für wenige (feste und flüssige) die Hunderte übersteigen werden, während in Bruchform nur die Durchlässigkeit einiger weniger schwerer Metalle ausgedrückt werden muss.

Zu meinen Versuchen wurde eine ziemlich reine Zinnfolie von 0,01 mm Dicke verwendet, die nur Spuren von Blei enthielt. Davon wurden schmale Streifen geschnitten und diese mittels arabischen Gummis auf einem dünnen Cartonblatte stufenartig übereinander geklebt, sodass die aufeinander folgenden Stufen um je ein, zwei oder mehr Stanniolblätter gegen die benachbarten anstiegen. Carton und das verwendete arabische Gummi sind in den benutzten Dicken so gut wie vollkommen durchlässig.

Die Durchlässigkeit verschiedener Substanzen im Verhältnisse zu Zinn lässt sich nun unter einer bestimmten Voraussetzung durch das Verhältniss

Digitized by Google

$$\frac{d}{d_1} = D$$

ausdrücken, wobei d die Dicke der untersuchten Substanz, d_1 die Dicke desjenigen Theiles der Stanniolscala bedeuten, dessen Schattenbild auf dem Negative oder der Copie in der gleichen Helligkeit oder Dunkelheit erscheint, wie das Schattenbild der zu vergleichenden Substanz von der Dicke d. Die erwähnte Voraussetzung aber ist die, dass das Gesetz, nach welchem die Durchlässigkeit mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, für die verschiedenen Substanzen dasselbe sei wie für das Zinn. Dieses Gesetz ist für die Röntgen'sche Strahlung vorläufig noch nicht experimentell festgestellt. Es ist aber schwer vorstellbar, dass die Schwächung (Absorption, Diffusion) der Strahlung in aufeinanderfolgenden gleichdicken Schichten einer Substanz hier anders erfolgen sollte als in geometrischer Reihe abnehmend, wenn die Schichtdicke in arithmetischer Reihe zunimmt, somit die Schwächung in der ganzen Schichtdicke in einer Reihe zunähme, deren einzelne Glieder die jeweiligen Summen jener geometrischen Reihe vorstellen würden. Die Durchlässigkeit einer Schichte würde sich dann durch die Differenz dieser Summe gegen 1 (bez. J) ausdrücken. Jedoch erscheint es für unsere Zwecke nicht nothwendig, auf die Natur dieses Gesetzes einzugehen, wenn sich nur feststellen lässt, dass die Vermehrung und Verminderung der Durchlässigkeit bei ab- und zunehmenden Schichtdicken bei Zinnfolie und anderen Substanzen in einem und demselben Verhältnisse stattfindet, mit anderen Worten, ob eine zwei-, drei-, viermal so dicke Schicht verschiedener Substanzen dieselbe Schwächung der Strahlung bedingt, wie eine zwei-, drei-, viermal so dicke Zinnschichte. In dieser Richtung mit Steinsalz, Doppelspath, Glimmer, Gyps, Glas, Holz und Wasser angestellte Versuche haben übereinstimmend ergeben, dass die einfache, doppelte, dreifache Schicht der gewählten Substanzen Schattenbilder lieferten, deren Helligkeitstöne mit den Schattenbildern der einfachen, doppelten, dreifachen entsprechenden Stanniolschichten am besten übereinstimmten. Darnach erscheint die Bestimmung der Durchlässigkeit im Verhältnisse zu Zinn als Einheit durch das Schichtdickenverhältniss d / d_1 für alle Substanzen zulässig, für die

Digitized by Google

sich nicht etwa Abweichungen von der Regel herausstellen sollten.

Zur Bestimmung der Durchlässsigkeit wird nun einfach in folgender Weise vorgegangen: Möglichst planparallele Schichten der zu untersuchenden Substanzen von bekannter Dicke, dickere Schichten von stark durchlässigen, dünnste Schichten von wenig durchlässigen Körpern, werden mit der Stanniolscala und möglichst nahe dieser auf der in lichtdichtem Umschlage von schwarzem Papiere eingeschlagenen lichtempfindlichen Platten, deren Gelatinseite nach oben gerichtet ist, angeordnet und von oben her aus nicht zu kurzer Entfernung (etwa 12—15 cm für Platten von 13 : 18 cm) von einer Crookes'schen Röhre bestrahlt. Die Expositionszeiten sind der Durchlässigkeit der verwendeten Substanzen und den zu erreichenden Effecten einigermaassen anzupassen und werden für durchlässigere Substanzen im allgemeinen kurz, für undurchlässigere länger gewählt werden müssen. Negativplatten mit ungleich dick gegossener Gelatinschichte sind zu verwerfen.

Die Vergleichung der Helligkeiten der Schattenbilder mit der Scala kann auf der Negativplatte oder auf der Copie, am besten auf beiden vorgenommen werden. Der Copirprocess gibt zugleich das Mittel an die Hand, jene mittleren Helligkeitsabstufungen für einzelne Fälle herzustellen, die die sicherste Vergleichung ermöglichen. Die zu vergleichenden Partien der Platte oder Copie werden am besten mit schwarzen Papierblättern bedeckt, in denen kleine kreisförmige oder rechteckige Oeffnungen von 6—8 mm Weite ausgestanzt sind. Die bekannte Vorsicht, mit dem Auge nur Helligkeitsvergleiche nebeneinanderliegender, nicht übereinanderliegender Felder vorzunehmen, darf nicht ausser Acht gelassen werden.

In den folgenden Tabellen sind die Daten einiger solcher Versuche zusammengestellt. d und d_1 bedeuten die gleich durchlässigen Schichten der untersuchten Substanzen und der Stanniolscala in mm, D das Verhältniss d/d_1: die Durchlässigkeit, bezogen auf Zinn als Einheit. In der vierten Columne ist noch die Dichte der betreffenden Materialien abgerundet verzeichnet.

Digitized by Google

A. Flüssigkeiten.

	d	d_1	D	Dichte
1. Alkohol (Aethyl-, 95%)	24	0,04	600	0,81
2. Glycerin	24	0,08	300	1,26!
3. Wasser (destillirt)	24	0,08	300	1,00
4. Chlornatriumlösung (concentrirt)	24	0,18	150	1,20

B. Amorphe Substanzen.

	d	d_1	D	Dichte
5. Korkholz	12,2	0,005 [2])	2450	0,24
6. Ahornholz	4	0,005 [2])	800	0,65
7. Wachs (weisses)	10	0,015 [2])	670	0,97
8. Braunkohle	2,2	0,01	220	1,2
9. Ebonit	3	0,02	150	1,2 [1])
10. Bein	3	0,06	50	2,1 [1])
11. Solinglas	0,75	0,02	37	2,6 [1])
12. Spiegelglas	1,75	0,06	29	3,1 [1])

C. Krystallsubstanzen.

	d	d_1	D	Dichte
13. Bergkrystall (1—2 mm)	2	0,06	33	2,6
14. Gyps	2,6	0,10	26	2,3
15. Steinsalz	4,75	0,20	24	2,1
16. Glimmer (Kali-)	0,6	0,04	15	2,8!
17. Kupfersulfat	3	0,20	15	2,3!
18. Doppelspath	2,1	0,16	13	2,7!

D. Metalle.

	d	d_1	D	Dichte
19. Magnesium (Band)	0,18	0,005 [1])	36	1,7
20. Aluminium (Blech)	0,5	0,02	25	2,7
21. Zinn (Folie)	1—20 Bl.	1—20	1	7,3
22. Cadmium (gehämmert)	0,13	0,14	0,9	8,67
23. Blei (gehämmert)	0,04	0,14	0,29	11,38
24. Gold (Blech)	0,05	0,18	0,28	19,33
25. Platin (Blech)	0,1	0,40	0,25	21,5

Diese Zusammenstellung soll nur die Verwerthbarkeit der Methode erläutern, und die erhaltenen Zahlen machen keinen

1) Dichten direct bestimmt.
2) geschätzt.

Digitized by Google

Anspruch auf grosse Genauigkeit, dazu müssten besonders für die durchlässigsten und die undurchlässigsten Materialien noch besondere Versuche mit sehr dicken und sehr dünnen homogenen Schichten, sowie Controllversuche mit den Schichtdickenverhältnissen $D_1 : D_2 : D_3$ etc. durchgeführt werden. Immerhin können die vorstehenden, besonders weiter abstehenden Zahlen schon als vergleichbares Maass für die Durchlässigkeit der untersuchten 25 Materialien in Betracht gezogen werden. Aus dem Vergleiche mit den Dichten erhellt im allgemeinen der schon von Röntgen[1]) hervorgehobene Zusammenhang von Durchlässigkeit und Dichte. Nur unter den Krystallsubstanzen finden sich beträchtliche Ausnahmen[2]) von dieser Regel, was zuerst ebenfalls Röntgen[3]) für den Kalkspath, neuerdings Dölter[4]) für eine ganze Reihe von Mineralien festgestellt hat. Von den untersuchten Flüssigkeiten zeigt sich das Glycerin in Anbetracht seiner Dichte auffallend durchlässig.

III.

Notiz zu den Röntgen'schen Pulverversuchen.

Die Untersuchung, ob Pulver von Substanzen weniger oder gleich durchlässig, wie die cohärenten Substanzen — gleiche Massen vorausgesetzt — gegenüber der Röntgen'schen Strahlung erscheinen, wurde schon von Röntgen zur Erörterung der Frage herbeigezogen, ob Brechung und Reflexion der neuen Strahlung in merklichem Maasse vorhanden sei oder nicht.[5]) Bei seinen Versuchen „mit fein pulverisirtem Steinsalz, mit feinem, auf electrolytischem Wege gewonnenem Silberpulver und dem zu chemischen Untersuchungen vielfach verwandten Zinkstaub“ fand Röntgen keinen merklichen Unterschied in der Durchlässigkeit der Pulver und der cohärenten Substanz.

---

1) l. c. p. 348.
2) In der Tabelle mit einem ! im vierten Stabe bezeichnet.
3) l. c.
4) l. c.
5) l. c. p. 350.

Digitized by Google

Bei fünf Substanzen, mit denen ich diese Pulverversuche wiederholt habe, glaube ich nun doch einen, wenn auch geringen solchen Unterschied gefunden zu haben, der sich in einer durchwegs *geringeren* Durchlässigkeit der Pulver äussert.

Als cohärente Substanzen wurden zu den Versuchen folgende verwendet:

1. eine Steinsalzplatte von 2 mm Dicke (Spaltungsstück),
2. eine Alaunplatte von 5 mm Dicke (geschliffen),
3. eine Doppelspathplatte von 2,2 mm Dicke (Spaltungsstück),
4. eine Spiegelglasplatte von 1,3 mm Dicke,
5. eine Beinplatte von 1,8 mm Dicke.

Die zum Vergleiche verwendeten Pulver waren mit Ausnahme des Alaunpulvers, das von einem anderen Alaunkrystalle herrührte, von denselben Krystallen und Stücken erzeugt, aus denen die Platten hergestellt waren. Sie wurden in 2 cm hohe Messingröhren eingefüllt, die unten durch Cartonplättchen verschlossen waren; auf ebensolchen Plättchen desselben Cartons lagen die zu vergleichenden compacten Stücke. Die Pulverbehälter besassen einen Durchmesser von 23,2 mm, also eine kreisförmige Grundfläche von 4,227 cm². Die Berechnung der Pulvermengen, die den Dicken der zu vergleichenden compacten Substanzen, bezogen auf diese Fläche, entsprechen, ergiebt sich aus den umstehenden Daten:

$$p = \frac{P \cdot f}{F},$$

worin P und F Gewicht und Fläche der Platten, f die Grundfläche der Pulverbehälter bedeuten.

Substanz	P (g)	F (mm²)	p (g)
Steinsalz	1,090	231,6	1,989
Alaun	7,548	962,1	3,316
Doppelspath	1,621	262,0	2,614
Glas	3,565	864,0	1,743
Bein	1,198	325,6	1,556

Bei der Berechnung und Wägung wurden alle Werthe für p zum nächst *niedrigen* abgerundet, sodass die verwendeten Pulverquantitäten eher zu klein, als zu gross waren.

Digitized by Google

Zum Vergleiche mit jeder der compacten Substanzen wurden je zwei Pulverbehälter mit der entsprechenden gleichen Menge p der Pulver gefüllt, in einem Behälter wurde dieses nur lose aufgeschüttet und geebnet, in dem anderen mittels eines genau in das Rohr passenden Stempels durch Hammerschläge zusammengepresst. Auf einer 15 cm unter einer Crookes'schen Birne von 8 cm Schlagweite befindlichen lichtempfindlichen Platte (Weisbrod 13 : 18 cm), die in doppeltes schwarzes Naturpapier eingehüllt war, wurden jedesmal zwei Substanzen aufgenommen. Die Expositionszeit betrug jedesmal 30 Minuten, zur Hervorrufung wurde frischer Metol-Hydrochinon-Entwickler nach Londe benutzt.

Dass die unter den Pulvern gelegenen Stellen der Platte sämmtlich *etwas* dunkler als die Partien unter dencompacten Substanzen erscheinen, ist schon bei übersichtlicher Betrachtung der Negative und ihrer Copien bemerkbar, noch deutlicher, wenn man schwarze Papierblätter mit kreisrunden Oeffnungen von etwa 8 mm Durchmesser auflegt, die nur die zu vergleichenden Stellen offen lassen. Bei dieser Betrachtungsweise bemerkt man auch — besser an den Copien als an der Negativplatte — einen kleinen Unterschied zwischen der Durchlässigkeit der losen und der gepressten Pulver: die gepressten scheinen etwas durchlässiger als die losen, sodass sich also übereinstimmend ergiebt:

Compacte Substanz: durchlässig in bestimmtem Grade,
gepresstes Pulver: etwas weniger durchlässig,
loses Pulver: noch weniger durchlässig.

Beim Beine ist der Unterschied zwischen compacter Substanz und Pulver am geringsten, aber noch festzustellen, während sich hier der Unterschied zwischen den beiden Pulvern bei der gewählten Versuchsanordnung nicht mehr sicher ermitteln lässt.

Der Einwurf, dass etwa die Bestrahlung der (durchlässiger erscheinenden) Platten compacter Substanz stärker gewesen sei als die der Pulver, wird dadurch hinfällig, dass die Schattenbilder der Platten von der Mitte bis zum Rande des Negatives in der gleichen Helligkeit (Alaun, Glas) erscheinen und daher auch der periphere Theil des Schattenbildes der Platte, mit dem der Mitte nächstliegenden Theile der Schattenbilder des

Digitized by Google

Pulvers verglichen, dasselbe Ergebniss liefert. Vor allem spricht aber der gleichmässige Ton des Grundes der Platte dafür, dass sich innerhalb des in Betracht kommenden Bereiches noch keine merklichen Unterschiede in der Intensität der Bestrahlung geltend machten.

Aus den beschriebenen Versuchen scheint hervorzugehen, dass bei den gewählten Substanzen doch ein, wenn auch geringer Unterschied in der Durchlässigkeit von Platten und Pulvern gegenüber der Röntgen'schen Strahlung besteht, der im Sinne von minimalen Reflexionen oder Brechungen an den Partikeln des Pulvers gedeutet werden könnte. Die anscheinend etwas geringere Durchlässigkeit des losen Pulvers im Vergleiche zum gepressten würde sich recht gut in diese Erklärung fügen.

Digitized by Google

8. *Die Härtescala in absolutem Maasse; von F. Auerbach.*

Einleitung.

Einer grossen Anzahl neuerer Vorschläge zum Trotz hat sich bis auf den heutigen Tag die bekannte Mohs'sche Härtescala als die einzige erhalten, welche in weiteren Kreisen als Grundlage für die Angabe von Härtewerthen benutzt wird. Dieses conservative Verhalten der Physiker, Mineralogen und Techniker ist im Wesentlichen der Ausfluss der richtigen Erkenntniss, dass eine wissenschaftliche Härtesoala auch auf die Methoden von Seebeck, Franz, Pfaff, Turner, Grace-Calvert, Hugueny u. A. nicht gegründet werden kann, dass man sich also mit einer populären und praktischen Scala begnügen muss, und dass von diesem Gesichtspunkte aus die Mohs'sche Scala, wenigstens dem Anscheine und unseren bisherigen Kenntnissen nach, an Einfachheit und Brauchbarkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Das Alles ist nun anders geworden, seitdem es Hertz[1]) gelungen ist, eine Definition der Härte aufzustellen, welche sich in keinem wesentlichen Punkte von der bisherigen entfernt und doch alle Eigenschaften einer wissenschaftlich exacten Definition besitzt, und seitdem ich selbst[2]) eine Methode bekannt gemacht habe, mittelst deren man die so definirte Härte zunächst wenigstens für alle durchsichtigen Stoffe mit genügender, zum Theil sogar überraschender Genauigkeit bestimmen kann. Fast alle in der Mohs'schen Scala enthaltenen Stoffe sind aber durchsichtig, es steht also in soweit ihrer absoluten Auswerthung nichts im Wege, und es können dann an die Stelle der Nummern diejenigen Zahlen

1) Hertz, Verh. Berl. phys. Ges. 1882, p. 67; Verh. d. Ver. z. F. d. Gewerbfleisses 1882, p. 441; Ges. Werke 1, p. 174 (die erste Abh. ist bei Sammlung der Werke leider übersehen worden).

2) Auerbach, Gött. Nachr. 6. Dec. 1890; Wied. Ann. 43. p. 61, 1891; Rep. d. Phys. 27. p. 231; Smiths. Inst. Rep. 1891. p. 207 (1893).

Digitized by Google

gesetzt werden, welche die äusserste von den Stoffen ertragene resp. (was dasselbe ist) die eben schon zur Trennung der Theilchen führende Eindringungs-Beanspruchung, in kg / qmm, bedeuten. Um wirklich „absolut“ zu sein, müsste man die Zahlen allerdings in g / qcm ausdrücken, man würde dann aber unbequem grosse Zahlen bekommen, und es erscheint daher, ähnlich wie bei den electrischen Grössen, angezeigt, mit 100 000 zu dividiren, wodurch man in einen bequemen Zahlenbereich hineinkommt und überdies mit den bei anderen Festigkeits- und Elasticitätsangaben üblichen Einheiten im Einklange bleibt.

Dagegen sind drei andere, von einander unabhängige Umstände in vorherige Erwägung zu ziehen, weil jeder von ihnen der Aufstellung einer brauchbaren Härtescala eine eigenartige Schwierigkeit gegenüberstellt oder doch gegenüber zu stellen scheint.

Erstens nämlich enthält die Mohs'sche Scala Vertreter von jeder der beiden Klassen, in welche man die Körper nach ihrem Verhalten gegenüber kräftigen Beanspruchungen eintheilen kann, *sie enthält theils spröde, theils plastische Körper;* insbesondere ist von mir[1]) nachgewiesen worden, das Flussspath und Steinsalz der hier stattfindenden Beanspruchung gegenüber plastisch sind, und dass Kalkspath zwar noch spröde ist, aber schon hart an der Grenze der Plasticität steht; etwas ähnliches gilt, wie unten gezeigt werden soll, für Apatit. Im Princip findet nun freilich, wie nachgewiesen[2]) wurde, die gleiche Härtedefinition, nur mit etwas verschiedener Ausdrucksweise, auf die Körper beider Arten Anwendung; in der Praxis aber besteht der Unterschied, dass die möglichen Fehlerquellen bei plastischen Körpern ganz anderer Art sind, wie bei spröden. Glücklicher Weise zeigt eine Untersuchung dieser Fehlerquellen, dass die beiden erheblichsten unter ihnen einander entgegenwirken; der Umstand nämlich, dass man bei jeder einzelnen Belastung den Gesammtbetrag der Nachwirkung vielleicht nicht berücksichtigt, lässt zu grosse Werthe, der

---

1) Auerbach, Verh. d. Nat. Vers. Halle 1891, p. 46; Wied. Ann. **45.** p. 262. 1892.

2) a. a. O., p. 264 f.

Digitized by Google

Umstand, dass man mit der Steigerung der Belastung den Anpassungs-Endwerth der Beanspruchung vielleicht noch nicht ganz erreicht hat, zu kleine Werthe erhalten. Schätzt man überdies die mögliche Grösse dieser Fehler ab, so gelangt man zu dem Ergebniss, dass die für beide Körperarten ermittelten Zahlen thatsächlich vollständig vergleichbar sind. Andererseits ist aber als günstig zu erwägen, dass, wenn die Scala Körper beider Arten enthält, sie damit auch ihre Befähigung offenbart, alle Körper, spröde wie plastische, auf sie zu reduciren.

Zweitens ist die Mohs'sche Scala *nicht aus isotropen, sondern aus krystallischen Körpern* gebildet. Dieser Uebelstand wiegt weit schwerer, weil die Erscheinungen bei Krystallen viel zu complicirt sind, als dass sich eine strenge Theorie derselben aufstellen und für die hier in Frage kommenden Messungen verwenden liesse; bei meinen Messungen habe ich daher den Ausweg gewählt, auf Grund einer Eigenschaft der Formel für isotrope Körper das analoge Verhalten der Krystalle in den massgebenden numerischen Beziehungen abzuleiten. Selbstverständlich muss man bei einem Krystalle die Fläche angeben, auf welche sich der Härtewerth bezieht, eine Angabe, die bei der Mohs'schen Scala und bei Nummernangaben überhaupt, vielfach unterlassen wird. Im Folgenden ist jedoch, um mit andern Elasticitäts- und Festigkeitsangaben in Uebereinstimmung zu kommen, nicht die bez. Fläche, sondern die (auf ihr senkrechte) Beanspruchungsrichtung angegeben. Ein weiterer bei den Krystallen in Betracht kommender Punkt ist folgender. Wenn man auf eine Fläche eines spröden Krystalls einen Normaldruck ausübt, so stellt der schliesslich entstehende Sprung eine Trennung der Theilchen dar, deren oberflächliche Richtung allerdings ohne Weiteres gegeben ist, deren Fortpflanzungsrichtung in das Innere aber durch die Richtungen der geringsten Cohäsion, also der grössten Spaltbarkeit bedingt ist. Dem Einflusse, den dies auf die Härtemessung ausüben kann, würde die strenge Theorie natürlich Rechnung tragen, die unsrige kann es nicht thun, und so muss man sagen: der Werth, der sich ergiebt, ist eben derjenige Werth, der einer normalen Beanspruchung dieser Fläche thatsächlich entspricht; damit ist

Digitized by Google

nichts gesagt, was sich nicht verantworten lässt. Man sieht leicht ein, dass die für verschiedene Flächen desselben Krystalls erhaltenen Werthe aus dem erörterten Grunde etwas weniger von einander abweichen werden, als sie eigentlich sollten, eben weil die Spaltbarkeit einen ausgleichenden Einfluss ausübt. Am besten wäre es hiernach, wenn die Härtescala nur isotrope Körper oder Krystalle ohne ausgezeichnete Spaltbarkeit enthielte; bei Körpern mit einer solchen hilft man sich dadurch, dass man die Spaltungsflächen selbst für die Beanspruchung wählt, was ja auch praktisch am bequemsten ist.

Uebrigens sei, um einem mehrfach gehörten Missverständnisse zu begegnen, darauf hingewiesen, dass das besprochene Bedenken sich nicht speciell auf die von Hertz und mir begründete Messmethode beschränkt, *sondern sich auf alle Methoden, insbesondere auf die Bohr- und Ritzmethoden erstreckt, einfach deshalb, weil alle diese Methoden, nach Weglassung ihrer unwesentlichen oder trübenden Componenten, und abgesehen von ihrer geringen Feinheit, mit unserem Verfahren identisch sind;* bei dem Ritzen entstehen eben auch fortwährend Sprünge, und ihr Auftreten ist ebenfalls durch die Spaltbarkeit mitbedingt.

Drittens muss gefordert werden, dass jeder Körper der Scala auch wirklich *wohldefinirt* sei, was bei der schwankenden chemischen Zusammensetzung vieler Mineralien vielleicht nicht der Fall ist (s. w. u.). Dass zur Vollständigkeit dieser Definition auch die Angabe der Fläche, welche gemeint ist, gehört, wurde schon oben bemerkt.

Schliesslich ist die Frage aufzuwerfen, ob die Scala geschlossen und reichhaltig genug ist, um die Interpolation aller übrigen Stoffe mit einer für die meisten Zwecke hinreichenden Genauigkeit zu gestatten. Diese Frage kann natürlich erst auf Grund der Zahlenbestimmungen beantwortet werden; sollten sich dabei unbequeme Lücken oder andere Mängel zeigen, so wird man an deren Beseitigung gehen müssen.

Von den zehn Gliedern der Mohs'schen Scala[1]) sind

---

1) Als zweites Glied derselben wird bald Steinsalz, bald Gyps gewählt, es ist hier Steinsalz angenommen worden.

Digitized by Google

nunmehr alle bis auf die beiden äussersten, Diamant und Talk, ermittelt; für einige von ihnen (*Quarz*, *Flussspath*, *Kalkspath* und *Steinsalz*) sind schon früher einige Zahlen mitgetheilt worden, die durch die nunmehrigen genaueren zu ersetzen sind, die übrigen: *Korund*, *Topas*, *Adular*, *Apatit* und, an Stelle des für die Untersuchung ungeeigneten Talk, der zwischen ihm und Steinsalz stehende *Gyps* erscheinen hier zum ersten Mal; für *Talk* wurde wenigstens eine ungefähre Schätzung versucht. Bei der Beschaffung des Materials waren mir die Firma Zeiss, die Hrn. Hintze in Breslau, Linck in Jena u. A. in dankenswerthester Weise behilflich. Die oft recht schwierige Bearbeitung der Stücke erfolgte theils in der hiesigen optischen Werstätte von C. Zeiss, theils bei Steg & Reuter in Homburg. Was den Diamanten betrifft, so ist es bisher nicht gelungen, Stücke zu erlangen, welche in jeder Hinsicht für die Messung der Härte geeignet gewesen wären, es muss also die Ausfüllung dieser Lücke noch vorbehalten bleiben.

Korund.

Als Material standen zunächst zwei Platten und zwei Linsen, $\varrho = 2$ und $\varrho = 5$, zur Verfügung; es war Orientirung $\perp$ Axe aufgegeben worden, das Axenbild war aber bei den Platten nicht zu sehen, und die Linse $\varrho = 5$ musste aus Mangel an Material $\|$ orientirt werden.

Platte 1. Kleine Oberfläche, aber beträchtliche Tiefe; Durchsicht in Folge einiger Unklarheiten im Innern mangelhaft; Fleck- und Ringsystem etwas verzerrt und stark elliptisch, so dass beide Axen gemessen werden mussten; wie man sieht, nimmt die Ellipticität übrigens mit wachsender Belastung stark ab. Es bedeutet wie früher ϱ den Linsenradius, p den Druck, d den meist schon optisch corrigirten Durchmesser der Druckfläche (d_1 und d_2 die beiden Axen), p_1 den Druck auf die Flächeneinheit, q den Quotienten p / d^3; P, D, P_1 die Endwerthe dieser Grössen, H_ϱ die Härte für die betr. Linse, H die absolute Härte; [ ] bedeuten Relativzahlen in willkürlichen Einheiten. Als Beispiel diene die erste Versuchsreihe ($\varrho = 2$).

Digitized by Google

$[p]$	$[d_1]$	$[d_2]$	$[d]$	$[d\,(\text{corr.})]$	$[q]$
100	2,7	2,2	2,45	2,2	93
227	3,2	2,7	2,95	2,75	109
353	3,8	3,0	3,4	3,2	108
455	4,1	3,3	3,7	3,5	106
555	4,3	3,8	4,05	3,9	93
655	4,5	4,0	4,25	4,1	92
755	4,7	4,1	4,4	4,3	95
855	4,8	4,2	4,5	4,4	101
1055	5,1	4,7	4,9	4,8	96
1255	5,2	5,0	5,1	5,0	100
1555	5,4	5,1	5,25	5,15	113
2255	6,3	6,3	6,3	6,2	94
2555	7,0	6,8	6,9	6,8	(81)

1. $[P] = 2450$ $\qquad$ $[q] = 99,8$

$$H_2 = 854 \qquad H = 1076$$

Ein zweiter Versuch ergab:

2. $[q] = 100,6 \quad [P] = 2900 \quad H_2 = 907 \quad H = 1142$

Ein Versuch mit $\varrho = 5$ ergab:

3. $[q] = 38,9 \quad [P] = 4650 \quad H_5 = 563 \quad H = 963$

Platte II. Recht grosse Fläche, aber das Innere durchsetzt mit Einschlüssen verschiedener Form. Druckfigur bei keiner Beleuchtung sichtbar. Da hiernach die übliche Beobachtungsmethode nicht anwendbar war, musste Platte und Linse von Zeit zu Zeit herausgenommen und frei untersucht werden. So fand sich, allerdings mit geringerer Genauigkeit und mit Benutzung der für Platte I gefundenen q = Werthe:

4. $\varrho = 5 : [P] = 5500 \quad H_5 = 597 \quad H = 1020$

5. $\varrho = 2 : [P] = 2480 \quad H_2 = 857 \quad H = 1080$

Die Vermuthung, dass die Platten nicht senkrecht zur Axe sein möchten, fand ihre Bestätigung auch in der Form der Sprünge, die sich unsymmetrisch zusammensetzten und ins Innere fortsetzten; es scheint, dass beim Einspannen der Krystalle behufs Bearbeitung ein Versehen begangen wurde oder dass die Stücke nicht so fest in der Einspannung gesessen haben, wie die erforderliche sehr kräftige Bearbeitung nothwendig gemacht haben würde.

Platte III. Es wurde daher eine dritte Platte aus den Vorräthen von Steg & Reuter ausgewählt, die ein schönes

Digitized by Google

Axenbild gab, aber freilich von inneren Unklarheiten ebenfalls nicht frei war; die beiden alten Linsen wurden abgeschliffen und frisch polirt wiederum benutzt.

6. $\varrho = 2 : [P] = 2650 \quad [q] = 107{,}6 \quad H_2 = 920 \quad H = 1159$
7. $\varrho = 2 : [P] = 2800 \quad [q] = 106{,}3 \quad H_2 = 930 \quad H = 1172$
9. $\varrho = 2 : [P] = 2350 \quad [q] = 111{,}4 \quad H_2 = 889 \quad H = 1122$
10. $\varrho = 5 : [P] = 4100 \quad [q] = 39{,}1 \quad H_5 = 555 \quad H = 948$

In der folgenden Tabelle sind sämmtliche Härtewerthe zusammengestellt:

Platte I		Platte II		Platte III	
$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 2$	$\varrho = 5$
1076 1142	963	1080	1020	1159 1172 1122	948
1109	963	1080	1020	1150	948

Dass diese Zahlen erheblich von einander abweichen, ist nicht zu verwundern, da zwei der Platten und die eine Linse schief orientirt waren; in der That erhält man folgende Mittelwerthe:

Schiefe Linse	977
⊥ „ , schiefe Platte . .	1099
„ „ , ⊥ „ . .	1150

Man ersieht hieraus, dass die Härte in der Richtung der Axe am grössten ist; die übrigen Zahlen sind als nicht exact definirt auszuschliessen, und das Endergebniss lautet:

Korund (Axe) : $\boldsymbol{H} = \mathbf{1150}$.

Bedenkt man, dass diese Zahl kg/qmm bedeutet, so gewinnt man eine Vorstellung von der kolossalen Härte dieses Materials [1]).

---

1) Im Wiener technologischen Museum hat Kirsch die *Druckfestigkeit* von Korund und von Stahl, dessen Härte zwischen 6 und 7 lag, also (s. w. u.) rund 280 betragen haben mag, bestimmt. Während also Korund nach meiner obigen Zahl etwa 4 mal so hart wie Stahl ist, fand Kirsch die Druckfestigkeit des Korund (60 K / qmm) 7 mal so klein wie die des Stahls (430 K / qmm). Es muss jedoch, angesichts dieses höchst auffälligen Resultats darauf aufmerksam gemacht werden, dass ein ein-

Digitized by Google

Da Korund so gut wie reine Thonerde ist, kann man, die Berechtigung einer solchen Schlussweise überhaupt vorausgesetzt, den „Härtewerth" eines Procent Thonerde in einer Verbindung ermitteln. Dabei muss man allerdings den Mittelwerth für alle Krystallflächen zu Grunde legen; nach den obigen Zahlen und einigen gelegentlich angestellten ergänzenden Schätzungen würde dieses Mittel rund 1050 betragen, sodass sich für das Thonerde-Procent 10,5 ergeben würde. Diese Zahl stimmt besser als man irgend erwarten konnte mit der in analoger Weise aus der Härte thonerdehaltiger Gläser berechneten Zahl 10,1 überein.[1])

Topas.

Das benutzte Material bestand in folgenden Stücken:

I. Ein von der Würfelform nur wenig abweichendes Prisma vom Schneckenstein in Sachsen, schwach gelblich gefärbt; alle drei Paar Gegenseiten geschliffen und polirt, sodass man drei Werthe *a*, *b*, *c* erhält; von diesen ist *a* der Hauptwerth (Druck $\perp$ Basis) und entspricht dem von Voigt[2]) in seiner Arbeit über die Elasticität des Topases mit IIIb bezeichneten Falle, während die beiden anderen den Voigt'schen Fällen V und VI am nächsten kommen, ohne doch mit ihnen identisch zu sein.

II. Ein ebensolches Stück, aber nur in der Richtung *b* geschliffen.

III. und IV. Zwei von Steg & Reuter bezogene rothgelbe Krystalle, der eine (IV) ein natürliches Prisma ◇,

der andere (III) aus einem solchen nach dem Schema ◇

herausgeschnitten. Es war beabsichtigt worden, beide Stücke in allen drei Druckrichtungen zu untersuchen. Die Durchsicht in den vier Querrichtungen, besonders aber in der Richtung der Makro- und Brachydiagonale, auf die am meisten

---

zelner Versuch noch nichts beweist; ich für meine Person zweifle sogar nicht daran, dass entweder in dem Material oder in der Druckvertheilung eine Fehlerquelle zu Ungunsten des Korund gesteckt hat.

1) F. Auerbach, Wied. Ann. **53.** p. 1026. 1894.

2) Voigt, Wied. Ann. **34.** p. 994. 1888.

Digitized by Google

angekommen wäre, war aber so mangelhaft, dass auf die Messung verzichtet werden musste.

V. Ein in der Hauptrichtung aus einem schönen, grossen, fast wasserhellen brasilianischen Krystall (Prisma, im Octaeder mit Brachydoma endigend) herausgeschnittene Platte von vollen, meinem Apparate entsprechenden Dimensionen.

Die Linsen waren sämmtlich mit ihrer Basis nach der krystallographischen Basis orientirt (zum Theil nicht ganz exact) und bei I und II ähnlichen Stücken derselben Herkunft, bei III bis V sogar demselben Stück entnommen.

$\varrho = 2$

[p]	[d]	[q]
50	1,9	73
100	2,45	68
150	2,8	68
250	3,5	58
353	3,75	67
455	4,1	66
555	4,3	70
655	4,6	67

[P] = 650 [q] = 67,1
H_2 = 421 H = 530

$\varrho = 5$

[p]	[d]	[q]
50	2,6	29
150	3,85	26
353	5,2	25
855	6,85	27
1155	7,45	28
1355	8,0	27
1555	8,4	26
1755	8,8	26

[P] = 1760 [q] = 26,8
H_5 = 318 H = 544

Im Folgenden sind sämmtliche Werthe zusammengestellt.

Ia		IIIa	IVa	Va	
$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 2$	$\varrho = 2$	$\varrho = 2$	$\varrho = 5$
570	524	502	496	530	495
542	580	522		521	503
512	512	534			533
474	552				544
510					499
531					
555					
540					
529	542	519	496	526	515

Ia: 534; Va: 518; gesammt: 525

Ib		IIb	Ic	
$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 2$	$\varrho = 2$	$\varrho = 5$
543	500	582	588	680
569	569	588	597	607
578	535	580	628	628
561		608	570	
			582	
563	535		593	638
551		589	610	
565				

Einige der Stücke zeigten Schlieren, andere Gaseinschlüsse, jedoch wurden möglichst klare Stellen zur Beobachtung gewählt. Der Sprung weicht hier vom Kreise bei *a* im Sinne eines Achteckes, bei *b* und *c* im Sinne eines Rhombus oder Ovals ab. Im ganzen sind 51 Versuchsreihen ausgeführt worden, von denen zur Berechnung von *H* 42 sich als brauchbar erwiesen. Es muss genügen, für jeden der beiden benutzten Linsenradien ein Beispiel anzuführen, beide beziehen sich auf das Präparat V (vgl. Tab. p. 365 u. 366).

Hiernach scheint der sächsische Topas etwas härter als die anderen zu sein, jedoch ist bei der Geringfügigkeit des Unterschiedes kein grosses Gewicht hierauf zu legen. Dagegen sind die Differenzen der Härte in den drei Richtungen ziemlich beträchtlich, am grössten ist sie in der Richtung *c*, kleiner in *b*, am kleinsten in *a* — eine Reihenfolge, die mit derjenigen der Voigt'schen Elasticitätsmoduln übereinstimmt. Für die Härtescala ist natürlich *a* die geeignetste Richtung. Man erhält also

Topas ($\perp$ Basis): $\boldsymbol{H = 525}$.

Der an sich immer noch sehr harte Topas ist also doch kaum halb so hart wie Korund, mit anderen Worten: *Die neunte Stufe der Mohs'schen Scala ist grösser als die ersten acht zusammengenommen.*

Excurs: Beryll.

Es möge hier, obgleich nicht zur Scala gehörig, der Beryll eingeschoben werden, dessen Härte und Elasticität aus Anlass von Versuchen bestimmt wurde, die den Zweck hatten, seinen krystallographischen Gegensatz zu Korund und Quarz, bez.

Digitized by Google

die Frage der holoedrischen und hemiedrischen Ausbildung zu verfolgen.

Benutzt wurde 1. eine von einer schönen Säule abgeschnittene Vollplatte ⊥ Axe, 2. ein demselben Krystall entnommenes Parallelepipedon, das die Untersuchung in allen drei Richtungen zuliess[1]), und 3. ein kleines, aber ziemlich klares Stück Smaragd ⊥ Axe. Von der Wiedergabe einzelner Versuchsreihen sei hier abgesehen, die Endwerthe sind folgende:

Fl. ⊥ Axe					Fl. ∥ Axe		Fl. = Axe	
I		II		III	II		II	
$\varrho=2$	$\varrho=5$	$\varrho=2$	$\varrho=5$	$\varrho=5$	$\varrho=2$	$\varrho=5$	$\varrho=2$	$\varrho=5$
603	577	557	562	563	585	549	556	543
624	623	592			520	557		618
552	632				576	542		552
580								
590	611	575	562	563	560	549	556	571
599		570		563	555		567	
588					560			

Es ist also für

Beryll (Axe): $H = 588.$

Der Beryll ist also in der Axenrichtung härter als Topas ⊥ Basis.

Quarz.

Dieses Material wurde bereits bei den ersten, zur Prüfung der Theorie und zum Nachweis der Möglichkeit absoluter Härtemessungen angestellten Versuchen benutzt, und zwar in

Platte I, alte Reihe.

$\varrho = 1$	$\varrho = 4$	$\varrho = 12$
314	295	273
292	280	269
282	303	273
286	294	319
299	322	276
290	295	329
	290	315
297	294	293
295		

1) Die beiden Richtungen ∥ Axe sind unten zur Veranschaulichung der Zahlendifferenzen einzeln aufgeführt, obgleich sie natürlich gleichwerthig sind.

Digitized by Google

Form einer senkrecht zur Axe geschnittenen Vollplatte. Die damals gewonnenen Zahlen wurden auf Grund der inzwischen gemachten Erfahrungen einer Durchsicht unterzogen und dabei wohl einzelnes geändert, das Schlussergebniss bleibt jedoch, wie die vorstehende Zusammenstellung beweist, dasselbe, nämlich $H = 295$.

Inzwischen war eine neue Platte (II) hergestellt worden, ebenfalls senkrecht zur Axe, welche nunmehr, theils mit den alten Linsen $\varrho = 1$ und $\varrho = 4$, theils mit einer neuen Linse $\varrho = 5$, folgende Werthe gab.

Platte II.

$\varrho = 1$	$\varrho = 4$	$\varrho = 5$
286	279	332
320	294	279
334	303	
316		
314	292	306
	305	

Der Mittelwerth für diese Platte ist, wie man sieht, etwa 3 Proc. grösser als der für die alte. Um zu entscheiden, ob dies dem verschiedenen Material oder der inzwischen gewonnenen grösseren Erfahrung und Vorsicht im Beobachten zuzuschreiben sei, wurde die alte Platte, welche noch genügend zahlreiche unversehrte Stellen bot, einigen neuen Versuchsreihen unterworfen und folgendes erhalten.

Platte I, neue Reihe.

$\varrho = 1$	$\varrho = 4$	$\varrho = 12$
309	324	343
304	306	301
281		
316		
303	315	322
	311	

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass die zweite der beiden oben erwähnten Möglichkeiten vorliegt, und es ist daher vorzuziehen, für die Bildung des endgültigen Härte-

Digitized by Google

werthes nur die beiden neuen Versuchsreihen (I und II) zu combiniren. Man erhält alsdann

Quarz (Axe): $H = 308.$

(Anderenfalls würde man 304 erhalten.)

Die Härte des Quarzes in der Hauptrichtung ist also nicht viel mehr als halb so gross wie die des Topases und nicht viel mehr als ein Viertel von der des Korundes; *die achte Stufe der Mohs'schen Scala ist also wiederum fast ebenso gross, wie die sieben ersten zusammengenommen.* Ferner ist Quarz fast doppelt so hart wie das weichste Glas, wird aber von einigen Jenaer Gläsern nahezu und von einem sogar vollständig erreicht.

Da Quarz fast reine Kieselsäure ist, erhält man als Härtewerth eines Kieselsäureprocentes rund 3,1 — eine Zahl, die mit der aus kieselsäurehaltigen Gläsern abgeleiteten (3,3) genügend übereinstimmt.

Korund, Topas und Quarz bilden ferner eine Reihe, deren naturgemässes Mittelglied der Topas bildet, da er die Thonerde mit dem Korund, die Kieselsäure mit dem Quarz gemeinsam hat. Man könnte sogar auf den Gedanken kommen, hiernach die Härte des Topases aus der von Korund und Quarz zu berechnen, wenn nicht der Topas ausser den Sauerstoffverbindungen von Aluminium und Silicium auch deren Fluorverbindungen enthielte. Lässt man letztere unberücksichtigt und zieht nur die Procentantheile von Al_2O_3 und SiO_2 in Betracht, so erhält man [1]):

$$47{,}1 \,.\, 10{,}5 + 27{,}8 \,.\, 2{,}9 = 575,$$

also ungefähr das Mittel aus den für die verschiedenen Flächen beobachteten Werthen. Die O-Verbindungen allein ergeben also schon den ganzen Härtewerth, die Fl-Verbindungen können demnach jedenfalls keinen erheblichen Beitrag liefern.

Da Beryll die O-Verbindungen von Aluminium, Silicium und Beryllium enthält, die „Härtewerthe" der beiden ersteren aber bekannt sind, so kann man den der letzteren berechnen.

1) Für Korund ist als Mittelhärte der verschiedenen Flächen wie oben 1050, für Quarz nach einigen gelegentlichen Beobachtungen jedenfalls annähernd richtig 290 gesetzt worden.

Digitized by Google

Man hat nämlich: 19 . 10,5 + 67 . 2,9 = 394, dagegen beobachtet (im Mittel aus ⊥ und ||) 574, also bleibt für die 14,2 Proc. Berylliumoxyd 180 übrig, der Härtewerth desselben wird somit 12,7, d. h. grösser als der der Thonerde und damit am grössten von allen überhaupt bestimmten.

Adular.

Es wurden drei verschiedene Materialien untersucht, ein Sanidin von der Eifel und zwei Adulare aus Tirol, der eine vom Rothenkopf der Alpe Schwarzenstein im Zillerthal, der andere ohne nähere Angabe. Aus dem Sanidin war ein schöner, fast fehlerfreier Würfel hergestellt, den man in der Richtung der optischen Mittellinie untersuchen konnte, wobei als Linsen Abfälle von entsprechendem Material dienten; die Adulare waren ziemlich stark mit Rissen durchsetzt und es konnten nur wenige Versuche durchgeführt bez. benutzt werden. Bei der ausgesprochenen Spaltbarkeit des Minerals ist grosse Sorgfalt darauf zu verwenden, ihre Wirkungen auszuschliessen oder mindestens nicht mit den zu beobachtenden Unstetigkeiten zu verwechseln.

Ein Beispiel möge genügen, den Gang der Versuchsreihen zu veranschaulichen.

Sanidin, $\varrho = 2$.

$[p]$	$[d]$	$[q]$	$[p]$	$[d]$	$[q]$
20	2,25	176	455	6,5	166
50	3,1	167	655	7,2	176
100	4,0	157	855	8,05	165
227	5,15	167	1055	8,7	160

$[P] = 950$ $[q] = 168$ $H_1 = 190$ $H = 239$

Die schliesslichen Ergebnisse sind folgende:

Sanidin		Adular I		Adular II
$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 5$
239	242	249	242	267
234	231			
224				
233				
232		246		267

Die drei Stücke weichen also erheblicher voneinander ab, als die Einzelzahlen, und es liegt nahe, diese Verschiedenheit

Digitized by Google

mit der schwankenden Zusammensetzung der Feldspathe, insbesondere mit dem Gehalt an Kali bez. Natron in Zusammenhang zu bringen. Da Sanidin reich an Natron zu sein pflegt, müsste dieses die Wirkung haben, die Härte herabzudrücken, was auch mit der Rolle, die es bei Gläsern spielt, übereinstimmt.[1]) Es erscheint hiernach angezeigt, statt des Mittelwerthes aus allen drei Stücken, der 248 betragen würde, den Mittelwerth für die beiden Adulare (bez. aus den drei auf sie bezüglichen Zahlen) zu nehmen, und es wird alsdann für

Adular ($\perp$ Basis): $\boldsymbol{H} = \mathbf{253}$.

Adular ist also nicht ganz halb so hart wie Topas und um $^1/_6$ weicher als Quarz; *die siebente Mohs'sche Stufe ist sehr viel kleiner als die achte oder gar die neunte.*

Apatit.

Dieses Mineral, von dem zwei Platten ($\perp$ Axe) I und II und zwar erstere auf beiden Oberflächen, Ia und Ib untersucht wurden, hat eine Eigenthümlichkeit, deren Nichtbeachtung zu viel zu grossen Werthen für die Härte führen würde, während andererseits die Nothwendigkeit, mit ihr zu rechnen, die Versuche ausserordentlich schwierig und zeitraubend gestaltet. *Die Trennung der Theilchen erfolgt nämlich hier in äusserst allmählicher und sanfter Weise, derart, dass der Anfang des Trennungsprocesses in der Mehrzahl der Fälle weder sichtbar noch auch* (wie durch das Knistern mancher Stoffe) *hörbar ist.* Die Folge hiervon ist sehr eigenthümlich. Fährt man nämlich, da von einem Sprunge nichts wahrzunehmen ist, mit der Belastung immer weiter fort, und entschliesst sich endlich doch, da man wegen der unerwartet grossen Druckwerthe einen Fehler in der Anordnung vermuthet, zur Entlastung, so sieht man, während der Druckkreis zusammenschrumpft, den bisher von ihm verdeckten Sprungkreis auftauchen. Da nun nach der Theorie und allen sonstigen Erfahrungen der Sprungkreis grösser als der Druckkreis im kritischen Momente ist, so folgt, dass dieser kritische Moment längst überschritten war, dass er sich aber der Feststellung entzogen hat. In anderen Fällen sieht man zwar während der Belastung Sprung-

1) **Auerbach**, Wied. Ann. **53.** p. 1026. 1894.

Digitized by Google

ansätze entstehen, die sich alsdann zum Kreise (bez. Sechseck) ergänzen, aber der letztere umgiebt den Druckkreis unmittelbar oder viel dichter, als zu vermuthen wäre; auch hier wird also der kritische Moment nicht unwesentlich vor dem Auftreten der ersten Anzeichen liegen. Nur in einer dritten Gruppe von Versuchsreihen scheint der kritische Moment (meist durch das Auftauchen minimaler Sprungansätze oder feiner, glänzender schlierenartiger Linienansätze, an deren Ort dann später Sprunglinien auftreten) wirklich beobachtet worden zu sein, was sich daraus schliessen lässt, dass das Verhältniss des Sprungdurchmessers δ zum kritischen Druckdurchmesser D beträchtlich (sogar grösser als bei Gläsern) und im grossen ganzen ungefähr gleich gross ist; in den in Rede stehenden Versuchsreihen, die sich auf alle drei Planflächen vertheilen, wurden nämlich folgende Zahlen gefunden:

	$[D]$	$[\delta]$	δ / D	
$\varrho = 2$	4,7	6,3	1,34	
	4,6	5,8	1,26	
	4,7	5,8	1,24	
$\varrho = 5$	7,0	8,9	1,27	1,30
	8,0	10,3	1,29	
	7,5	10,1	1,35	
	8,6	11,7	1,36	

d. h. der Sprungdurchmesser ist um 30 Proc. grösser als der Durchmesser der Druckfläche, oder umgekehrt letzterer um 23 Proc. kleiner als ersterer.

Diese Betrachtung gibt nun zugleich die Möglichkeit an die Hand, auch die Versuchsreihen der beiden anderen Gruppen, obwohl bei ihnen die kritische Belastung P nicht beobachtet worden ist, zu benutzen, *indem man nämlich aus dem beobachteten δ rückwärts D und nunmehr aus der Tabelle der wachsenden p und d das zugehörige P ermittelt.* Die so berechneten P werden zwar nicht sonderlich genau sein; da aber in H nur $\sqrt[3]{P}$ eingeht, werden die Fehler in H mässig bleiben. In der That zeigte sich, dass dieses Verfahren zu brauchbaren, d. h. sich zwischen die direct berechneten einordnenden Werthen führt.

Digitized by Google

Beispiel einer indirect benutzten Versuchsreihe:

Platte Ia, Linse $\varrho = 2$.

$[p]$	$[d]$	$[q]$	
50	2,6	29	Aus dem beobachteten $[\delta] = 5{,}7$ ergiebt sich $[D] = 4{,}4$ und hieraus $[P] = 285$; da andererseits $[q] = 31{,}3$ ist, ergiebt sich: $H_2 = 192$ $H = 242$.
100	3,1	33	
150	3,55	34	
227	4,05	34	
353	4,85	31	
455	5,4	29	
555	5,7	30	
655	6,0	30	

Die Ergebnisse für H sind folgende (die indirect ermittelten Werthe sind mit * versehen):

Ia		Ib		II	
$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 2$	$\varrho = 5$
242*	234*	247	237*	247*	210
235*		217*	236	231	241
258		270*	231*		228
243*		224*			
245	234	239	235	239	226
242		237		231	

Apatit (Axe): $\boldsymbol{H} = \mathbf{237}$.

Nach den vorangeschickten Erörterungen ist es nicht ausgeschlossen, dass diese Zahl noch zu gross ist, aber es ist sehr unwahrscheinlich, dass der Fehler mehr als etwa fünf Einheiten betrage.

Das ganze Verhalten des Apatit deutet darauf hin, dass seine Sprödigkeit keine vollkommene ist, dass dieser Stoff vielmehr Spuren jenes Anpassungsvermögens besitzt, in welchem das Charakteristicum für die Plasticität der Körper liegt [1]), und es stimmt hiermit auch überein, dass die elastische Nachwirkung beim Apatit nicht unerheblich zu sein scheint. Es sei bemerkt, dass alsdann der Apatit die obere Härtegrenze

1) Auerbach, Wied. Ann. **45.** p. 262 und 277. 1892.

Digitized by Google

bezeichnen würde, bis zu welcher sich Plasticität bisher hat nachweisen lassen.

Immerhin bleibt es überraschend, um wie wenig der Apatit in seiner Härte hinter dem Adular zurückbleibt. Während der siebenten Stufe der Mohs'schen Scala nicht weniger als 60 Einheiten der absoluten entsprechen, kommen auf die sechste Stufe, welche die Mineralogen ebenfalls für nicht klein zu erklären geneigt sind, deren nur 16, höchstens vielleicht 20. Es ist das ein Beispiel für die immer im Auge zu behaltende Möglichkeit, dass die Ritzhärte infolge ihrer Complication mit tangentialen und dynamischen Vorgängen von der wahren Härte, wenn auch wohl nicht der Nummernfolge nach, so doch der Stufengrösse nach, abweichen kann.

Flussspath.

Dieses Mineral ist schon früher[1]) als hervorragender Repräsentant *plastischen Verhaltens* gekennzeichnet worden, und es ist an zwei Versuchsreihen gezeigt worden, dass hier q nicht constant ist, sondern abnimmt, dass dagegen hier p_1 zwar anfangs wächst, schliesslich aber sich einem constanten Endwerthe, dem Anpassungswerthe der Beanspruchung nähert; dieser Werth führt alsdann zur absoluten Härte. Es ist auch schon auf die beiden Begleiterscheinungen der Nachwirkung und der dauernden Deformation hingewiesen worden, von denen die erstere hier insofern in Betracht kommt, als sie bei jeder einzelnen Belastung abzuwarten zwingt, bis die Druckfläche ihre volle Grösse erreicht hat. Da dies, wie sich zeigte, stundenlang dauerte, musste man sich darauf beschränken, in einigen wenigen Fällen den wahren Werth von d wirklich zu beobachten, zu constatiren, welcher Bruchtheil des Anwachsens von d auf einen kurzen Zeitraum, etwa auf die ersten 10 Minuten, entfällt, und hiernach für die übrigen Versuche das wahre d aus dem sofort (d_1) und nach 10 Minuten (d_2) beobachteten berechnen. Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse und der Berechnung von H diene folgende Versuchsreihe ($\varrho = 5$):

1) Auerbach, Wied. Ann. **45**. p. 263. 1892.

Digitized by Google

$[p]$	$[d_1]$	$[d_2]$	$[d]$	$[q]$	$[p_1]$
38	2,6	2,7	—	—	—
68	4,6	4,9	—	—	—
118	5,5	6,0	—	—	—
158	6,2	6,7	—	—	—
208	7,0	7,6	—	—	—
354	8,1	8,8	9,5	42	39,3
454	9,2	10,0	10,6	38	40,5
554	10,1	10,9	11,5	37	42,1
704	11,1	11,9	12,7	35	43,6
854	11,8	13,0	14,1	31	42,9
1054	13,5	—	15,7	27	42,8
1254	14,7	16,1	17,0	26	43,4
1687	16,6	18,2	19,2	24	45,8
2187	18,4	20,5	21,8	21	46,1
2687	21,0	22,9	24,2	19	45,8

Von $[p] = 1687$ an kann man, wie man sieht, $[p_1]$ als constant betrachten und erhält im Mittel aus den drei letzten Zahlen $[p_1] = 45,9$, damit $H_5 = 62,6$ und $H = 107$.

Im ganzen wurden drei Octaederflächen untersucht und folgendes gefunden:

Fläche	ϱ	$[p]$	$[d]$	$[p_1]$	H_ϱ	H	
I	3	1854	18,1	56,7	77,4	112	113
I	3	1654 1854	16,5 17,6	60,7 59,9	82,3	119	
I	3	2054 2254 2454	19,4 20,3 21,3	54,6 54,7 54,1	74,4	108	
II	5	1687 2187 2687	19,2 21,8 24,2	45,8 46,1 45,8	62,6	107	107
II	3	2487	21,3	54,9	74,9	108	
II	10	1987	23,4	36,4	49,6	107	
II	10	1987 2687	23,6 27,5	35,7 35,6	48,7	105	
III	3	2065 2565	19,2 21,5	55,9 55,5	76,0	110	110

Das Endergebniss lautet also

Flussspath (Oct. = Fl.): $\boldsymbol{H = 110}$.

Flussspath ist also kaum halb so hart wie Apatit, *sodass die fünfte Mohs'sche Stufe die vier ersten zusammengenommen an Grösse übertrifft.*

Digitized by Google

Kalkspath.

Das merkwürdige Verhalten dieses Stoffes ist schon früher [1]) charakterisirt worden, und es hat sich seitdem bestätigt, dass es nur Sache der äussersten, bei der Drucksteigerung anzuwendenden Vorsicht ist, die Sprungbildung zu verhüten und das zwar schwache, aber vorhandene plastische Anpassungsvermögen des Stoffes in Wirksamkeit treten zu lassen. Man wird also sagen können, dass der *Kalkspath zwar praktisch spröde, in der Abstraction aber plastisch* ist. Jedenfalls muss man hier, da q nicht constant ist, wie bei plastischen Körpern verfahren, um H zu berechnen, d. h. den oder die constanten Endwerthe von p_1 zu Grunde legen, gleichviel ob bei diesem Werthe ein Sprung (meist nur ein schwacher Ansatz) eingetreten ist oder nicht, höchstens dass man im ersteren Falle noch eine Kleinigkeit abziehen kann. Es sei hier auf die früher beispielsweise mitgetheilte Versuchsreihe verwiesen und gleich die Uebersicht über die Ergebnisse aufgeführt; sämmtliche Zahlen beziehen sich auf Flächen parallel der Spaltungsfläche:

$\varrho = 3$		$\varrho = 5$		
88	96	98	92	91
85	91	93	96	92
97	95	80	94	
92		92		

Das Hauptmittel wird also (etwas kleiner als bei den Vorversuchen)

Kalkspath ($\perp$ Sp. = Fl.): $\boldsymbol{H} = \mathbf{92}$.

Wie man sieht, ist die vierte Mohs'sche Stufe sehr klein.

Steinsalz.

Auch bei diesem Material kann an das Frühere [2]) angeknüpft werden. Die *Plasticität ist hier so gross*, dass man, um den vollständigen Verlauf des Belastungsprocesses verfolgen zu können, mit äusserst kleinen Drucken beginnen muss. Dass bei solchen kleinen Drucken Fehlerquellen sich geltend machen werden, welche die Zahlenergebnisse vollständig fälschen können, ist einleuchtend (Aequilibrirung, Adhäsion, minimale Politurmängel etc.); es gelang aber, diese Schwierigkeiten so ziemlich zu überwinden. Folgendes ist ein Beispiel

1) l. c. p. 270.
2) l. c. p. 269.

Digitized by Google

einer mit 5 g beginnenden und mit 1655 g endigenden Reihe, ausgeführt mit einer Platte und einer Linse ($\varrho = 5$), die noch unmittelbar vor Beginn des Versuches nachpolirt worden war.

[p]	[d]	[q]		[p_1]	
5	4,85	44	constant	21	zunehmend
11	6,5	40		26	
22	7,8	46		36	
50	10,1	49		49	
100	12,2	54		67	
150	14,2	52		74	
227	16,4	51		84	
355	20,3	43		86	constant
555	26,0	32	abnehmend	82	
755	29,9	28		84	
1055	35,6	23		83	
1355	39,7	22		86	
1655	44,0	19		85	

$[p_1] = 84$ $H_5 = 11,5$ $H = 19,6$

Die Endergebnisse sind folgende:

$\varrho = 2$	$\varrho = 3$	$\varrho = 5$	$\varrho = 10$
18,2	18,5	19,6	21,1
		20,0	20,3
		19,8	20,7

Ob das Anwachsen von H mit ϱ auf Zufälligkeiten beruht oder innere Gründe hat, muss zunächst dahingestellt bleiben. Das Hauptmittel wird auf Ganze abgerundet (und mit dem vorläufigen Werth übereinstimmend):

Steinsalz (⊥ W. Fl.): ***H*** **= 20.**

Die dritte Mohs'sche Stufe ist also sehr gross, fast viermal so gross, wie die beiden ersten zusammen; noch ungleicher wird das Verhältniss, wenn man Steinsalz $= 2^1/_2$ setzt und die dritte Stufe bis zu Gyps herab rechnet (vgl. u.).

Gyps.

Die Wahrscheinlichkeit, mit diesem weichen und durch seinen Blätterbruch ausgezeichneten Mineral brauchbare Resultate zu erzielen, war nicht sonderlich gross, da man hier mit äusserst kleinen Drucken anfangen und diese mit der minutiösesten Vorsicht steigern musste, und zumal schon einige Vorversuche, bei denen überhaupt nicht zu grösseren Drucken vorgeschritten wurde, ergaben, dass während des Be- oder Entlastungsprocesses an einzelnen Stellen innere Loslösungen

Digitized by Google

eingetreten waren. Auch machte die Herstellung der Linsen besondere Schwierigkeiten, keine einzige von ihnen erwies sich nach dem Schleifen und Poliren als völlig schadenfrei. Schliesslich haben aber doch wenigstens zwei Linsen gut übereinstimmende Zahlen geliefert. Als Beispiel diene folgende mit einer Linse $\varrho = 2$ angestellte Versuchsreihe:

[p]	[d]	[q]		[p_1]	
5	3,4	125	schwach abnehmend	43	zunehmend
10	4,5	111		50	
13	5,2	93		48	
15	5,5	91		50	
20	5,8	103		60	
30	6,65	104		68	
50	7,95	99		79	
100	10,8	80	stark abneh.	86	constant
227	17,2	45		77	
353	21,0	38		80	

Es wird also $[P_1] = 80{,}5$, $H_2 = 11{,}0$ und $H = 13{,}8$. Die erhaltenen Werthe sind folgende:

$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 10$	
13,8	13,8	11,2	6,9
15,5	14,2	6,6	10,4
13,6		6,0	8,0
14,3	14,0	8,2	

Während also die beiden stärkeren Linsen gut übereinstimmende Zahlen ergaben, weichen für die schwache Linse sowohl die Einzelwerthe sehr stark voneinander, als auch der Mittelwerth sehr bedeutend von dem Mittelwerth für die beiden erstgenannten Linsen ab, dem gegenüber er nicht viel mehr als halb so gross ist. In dem Material kann der Grund nicht liegen, da alle drei Linsen mit jeder der drei benutzten Platten combinirt sind; eher ist anzunehmen, dass für die Versuche mit der grossen Linse *die über das Erlaubte hinausgehenden Dimensionen der Druckfläche*, die hier bis zu 5 qmm anwuchs, verhängnissvoll geworden sind. Man muss sich also auf die Zahlen für die beiden ersten Linsen beschränken und erhält

Gyps ($\perp$ Sp. = Fl.): $\boldsymbol{H = 14.}$

Die Härte des Gypses beträgt also nur etwa $^2/_3$ von der des Steinsalzes.

Digitized by Google

Talk.

Bei der derben Beschaffenheit dieses Minerals ist die exacte Methode unanwendbar. Um aber wenigstens eine Vorstellung von dem ungefähren Härtewerthe derselben zu gewinnen, wurden mit einer und derselben Glaslinse gleiche Drucke auf zwei ebene Flächen von Steinsalz und Talk ausgeübt und die Durchmesser der bleibenden Druckflächen verglichen. So ergab sich einmal 11 : 6, ein anderes Mal 12:5, dort berechnet sich die Härte zu $(6/11)^2 . 20$, hier zu $(5/12)^2 . 20$, also dort zu 6, hier zu $3^1/_2$, es ist also im rohen Mittel $\boldsymbol{H} = \mathbf{5}$.

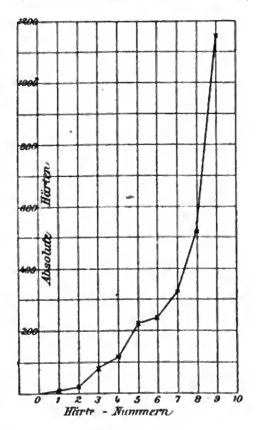


Fig. 1.

Zusammenstellung.

Gehen wir jetzt daran, die Härtescala zusammenzustellen, und zwar in einer Weise, welche es ermöglicht, alle Stoffe durch Interpolation in sie einzufügen, so sehen wir, dass zwar einige Stufen für diesen Zweck hinreichend klein, andere aber beträchtlich zu gross sind, und dass es somit nothwendig wird, noch einige geeignete Bezugskörper in die Scala einzustellen. Für die Stufen vom Quarz aufwärts freilich ist dies weder möglich noch erforderlich, beides deshalb, weil es in diesem Bereiche überhaupt nur wenig Stoffe gibt, deren Härte dann ohnedies nach der exacten Methode ermittelt werden muss (Zirkon, Beryll, Dichroit, Granat, Spinell, Chrysoberyll und noch einige andere). Ebenso gibt es nur wenige Stoffe, die wesentlich weicher als Gyps oder gar als Talk wären (Graphit, Molybdänglanz, Wachs etc.). Dagegen ist es wünschenswerth zwischen Steinsalz und Quarz mässige Stufen zu haben, und gerade hier lassen uns die von Mohs gewählten Körper theilweise im Stiche. Erforderlich ist eine Einschiebung zwischen Quarz (308) und Adular (253), zwei oder drei zwischen Apatit (237) und Flusspath (110) und mindestens zwei zwi-

Digitized by Google

schen Kalkspath (92) und Steinsalz (20). Zur Ausfüllung der zuerst erwähnten Lücken eignen sich sehr gut Gläser aus der Glasschmelzerei von Schott u. Gen. hierselbst, weil dies streng definirte Materialien sind und weil ihre absolute Härte bestimmt ist; ausserdem als Nachbar des Flussspaths der Scheelit. Zur Ausfüllung der Lücke zwischen Kalkspath und Steinsalz gibt es nicht eben viele geeignete Stoffe, weil die meisten un-

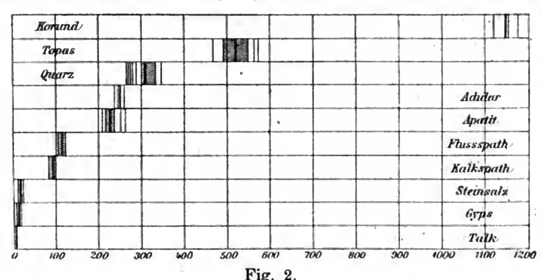


Fig. 2.

durchsichtig sind; es kommen etwa Glauberit, Hornblei und Sylvin in Betracht, die gelegentlich bestimmt werden sollen. Das Gesammttableau wird dann folgendes:

	Wachs	?		Scheelit	?
	Graphit	?		Schwerstes Silicatflint	170
1.	Talk . . . etwa	5		Leichtes Flint	210
	Gyps	14	5.	Apatit	237
2.	Steinsalz	20	6.	Adular	253
	Sylvin	?		Borosilicatcrown	274
	Glauberit	?	7.	Quarz	308
	Hornblei	?	8.	Topas	525
3.	Kalkspath	92	9.	Korund	1150
4.	Flussspath	110	10.	Diamant	?

In Fig. 1 ist die Curve der Härtewerthe, in Fig. 2 (die leider nicht überall genau ausgefallen ist) sind die „Spectra" der Einzelwerthe für die verschiedenen Stoffe dargestellt; Werthe, welche zu nahe bei einander liegen, sind zu schraffirten Bändern verbunden, der Mittelwerth ist jedesmal stark hervorgehoben; man kann dieser Figur entnehmen, bis zu welchem Grade die Einzelwerthe, im Verhältniss zur Verschiedenheit der Mittelwerthe, voneinander abweichen.

Jena, April 1896.

Digitized by Google

9. *Bestimmung einiger hoher Elasticitätsmoduln, nebst Bemerkungen über die Ermittelung von Moduln mit einem Minimum von Material; von F. Auerbach.*

Die folgende Mittheilung hat, ausser den zahlenmässigen Ziele einige grosse Elasticitätsmoduln anzugeben, den weiteren Zweck, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf die Frage zu lenken, mit welchem Minimum von Material man Elasticitätsmoduln überhaupt bestimmen kann, und welche Methode hierfür am meisten geeignet ist.

Unter Elasticitätsmodul ist bekanntlich kein individueller Begriff, sondern eine Begriffskategorie zu verstehen, indem nämlich jeder besonderen Art der Beanspruchung auch ein besonderer Modul entspricht. Diese verschiedenen Moduln stehen zu einander theils in rein formal-mathematischer Beziehung, z. B. der Biegungsmodul zum Dehnungsmodul E, sodass man die Durchbiegung eines Stabes kennt, wenn man den Dehnungsmodul E des Materials kennt und umgekehrt, theils in einer Beziehung, in welche andere Elasticitätsconstanten, praktisch meist die Elasticitätszahl μ (Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilatation) eingehen. Für die Ermittelung von E ist dieser Fall misslicher als der erstere, weil man μ nicht mit derselben Genauigkeit wie die Moduln angeben bez. ermitteln kann; z. B. kann man die Torsion eines Stabes aus E oder umgekehrt E aus der Torsion nur ungefähr berechnen; um beide Grössen, E und μ, genau zu erhalten, muss man zwei Arten von Beanspruchung, z. B. Biegung und Torsion, combiniren, womit natürlich grösserer Zeit- und Materialaufwand verbunden ist. Ueberhaupt erfordern Dehnungs-, Biegungs- und Drillungsbeobachtungen Materialstücke von beträchtlicher Längenausdehnung, deren sämmtliche Dimensionen minutiös gemessen werden müssen, und für jeden Versuch kommt die tadellose Beschaffenheit dieses ganzen Stückes in Betracht.

Digitized by Google

Demgegenüber ist es wünschenswerth, eine Methode zu besitzen, welche 1. direct und durch möglichst einfache Rechnung einen bestimmten, an sich interessanten Modul liefert, 2. aus diesem ohne genaue Kenntniss von μ und ohne Combination mit anderen Versuchen den Dehnungsmodul hinreichend genau zu berechnen erlaubt, 3. geringen Zeitaufwand, 4. geringen Materialaufwand erfordert und 5. bei jedem einzelnen Versuche nur Voraussetzungen über die Beschaffenheit des winzigen, bei diesem Versuche benutzten Theiles des Körpers macht. Alle diese Ansprüche befriedigt diejenige Art der Beanspruchung, welche man als Eindringung bezeichnen kann, und welche in dem Druck einer Kugelfläche auf eine ebene Fläche desselben Materials besteht. Liegt einmal der von mir[1]) beschriebene, auch dem vorliegenden Zwecke angepasste Härteapparat vor, so liefert die Methode zunächst direct den Eindringungsmodul E' nach der einfachen Formel

$$E' = 12\,\varrho\,q,$$

wo ϱ der Krümmungsradius der Linse und q der Quotient des Druckes p durch den Cubus des Durchmessers d der kreisförmigen Druckfläche ist; jener (ϱ) ist aus dem Schleifprocess mit grosser Genauigkeit bekannt, kann übrigens auch leicht nachgeprüft werden, dieser (q) ergiebt sich aus einer mit steigenden p angestellten Versuchsreihe, bei der die p und d mikroskopisch beobachtet werden, als Mittel zahlreicher Einzelwerthe, die ihrerseits, da sie innerhalb des Bereiches der elastischen Vollkommenheit constant sein müssen, ein Kriterium dafür abgeben, wie weit man in der Drucksteigerung gehen darf; man wird alsdann gut thun, aus mehreren Versuchsreihen nochmals das Mittel zu nehmen. Nun misst aber die Druckfläche bei den in Betracht kommenden Drucken meist nach kleinen Bruchtheilen eines Quadratmillimeters, sodass man mit einer einige Millimeter dicken[2]) Platte schon mehrere Versuchsreihen ausführen kann, und ebenso lässt sich die Linse, wenn ϱ klein gewählt wird (1—5 mm), aus Stücken

1) Auerbach, Gött. Nachr. 6. Dec. 1890; Wied. Ann. **43.** p. 61. 1891; Rep. d. Phys. **27.** p. 231; Smiths, Inst. Rep. 1891. p. 207. 1893.

2) Die Dicke darf nicht so klein sein, dass eine, wenn auch minimale Durchbiegung zu befürchten wäre.

Digitized by Google

von wenigen Cubikmillimetern herstellen. Man sieht also, dass die Methode mit äusserst wenig Material, das übrigens auch nicht durchweg tadellos zu sein braucht, auskommt und hierin selbst die von Voigt aufs höchste verfeinerte Biegungs- und Drillungsmethode [1]), der sie an Genauigkeit allerdings nicht ganz ebenbürtig ist, ebenso sehr übertrifft, wie durch die Zahl und Einfachheit der erforderlichen Messungen und Rechnungen.

Ferner erlaubt die Methode, aus dem direct ermittelten Eindringungsmodul E' den Dehnungsmodul E nach der Formel

$$E = E'(1 - \mu^2)$$

abzuleiten, in welcher μ keinen sonderlich grossen und einen desto geringeren Einfluss ausübt, je kleiner es ist. Der resultirende Fehler von E wird also sehr viel kleiner sein als der Fehler von μ, welchen man beim Einsetzen eines nur ungefähr bekannten μ begeht. Nun weiss man, dass μ für harte Körper zwischen 0,1 und 0,2, für mittlere zwischen 0,2 und 0,3 und für weiche (von ganz weichen abgesehen) zwischen 0,3 und 0,4 liegt; setzt man also in Fällen, wo weitere Anhaltspunkte nicht vorliegen, z. B. für einen harten Körper $\mu = 0{,}15$, also $\mu^2 = 0{,}0225$ und $(1 - \mu^2) = 0{,}9775$, so ist der äusserste Fehler des Resultates etwa 2 Proc., der wahrscheinliche aber jedenfalls kleiner als 1 Proc.; eine grössere Genauigkeit können aber die meisten Moduln ohnehin nicht beanspruchen. Man kann also sehr einfach E aus E' ableiten, indem man E', wenn das Material äusserst hart ist, um 1—2 Proc., bei sehr hartem (wie härtestes Crownglas) um 3—4 Proc., bei mittelhartem um 5—6 Proc., bei Material wie Flintglas um 7 bis 8 Proc., bei weichem um 9—10 Proc. und bei sehr weichem um 11—12 Proc. (mehr wird kaum vorkommen) verkleinert.

Korund.

Als Beispiel diene Korund, dessen Elasticitätsmodul bisher noch nicht bekannt gewesen ist. Für die Beanspruchung in der Richtung der Hauptaxe diente eine kleine Platte und eine Linse mit dem Radius $\varrho = 2$. Um von den Verhältnissen eine deutlichere Vorstellung zu geben, habe ich alle Zahlen auf die üblichen Maasse (kg für die Drucke p, mm für die Durchmesser d) umgerechnet.

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1886, Nr. 3; Wied. Ann. **31.** p. 474. 1887.

Digitized by Google

1. Reihe			2. Reihe			3. Reihe		
p	d	q	p	d	q	p	d	q
2,23	0,100	2230	1,47	0,089	2085	0,98	0,074	2419
3,46	0,115	2275	3,46	0,113	2397	1,47	0,089	2085
5,44	0,132	2365	8,38	0,159	2084	2,23	0,102	2101
8,38	0,159	2104	13,28	0,180	2277	3,46	0,115	2275
11,32	0,177	2041	18,18	0,204	2142	5,44	0,133	2312
14,26	0,185	2252	21,12	0,218	2038	8,38	0,154	2295
17,20	0,202	2086	24,06	0,237	1808	13,28	0,181	2240
20,14	0,218	1944	27,00	0,248	1770	18,18	0,208	2020
23,08	0,230	1897				23,08	0,222	2109
26,02	0,237	1957				27,98	0,242	1976
		$q = 2193$			$q = 2197$			$q = 2206$

Wie man sieht, bewegen sich die Werthe von q bis zu zu einem gewissen Werthe von p um einen constanten Mittelwerth herum, nehmen jedoch bei grösseren Drucken ab; für die Bildung des Mittelwerthes sind nur die ersteren, durch eine Klammer verbundenen Werthe zu benutzen, die Mittelwerthe selbst sind am Fusse der Columnen angegeben. Bildet man aus ihnen das Hauptmittel und berechnet aus der Abweichung aller Einzelwerthe den wahrscheinlichen Fehler des Resultates, so erhält man

$$q = 2199 \pm 20$$

und damit

$$E' = 52\,800 \pm 500.$$

Zieht man schliesslich hiervon, da es sich um ein äusserst hartes Material handelt, $1^1/_2$ Proc. ab, so erhält man abgerundet

$$E = 52\,000 \pm 800.$$

Es ist dies bei weitem der grösste bisher ermittelte Elasticitätsmodul, etwa $2^1/_2$ mal so gross wie der des Stahles.

Beiläufig sei bemerkt, dass einige Versuche mit versehentlich schief orientirten Platten und Linsen wesentlich kleinere Werthe, im Mittel etwa 46 000 ergaben; dieser Zahl kommt aber keine weitere Bedeutung zu, da die Beanspruchungsrichtung keine ausgezeichnete war und somit das Minimum von E' noch kleiner sein kann.

Digitized by Google

Topas.

Beanspruchung in der Richtung senkrecht zur Basis. Von den benutzten Stücken stammte I aus Sachsen, III und IV von unbekannten, aber beide von demselben Orte, V aus Brasilien, die Linsen hatten theils $\varrho = 2$, theils $\varrho = 5$. Aus den 22 Versuchsreihen ergaben sich folgende Werthe von $\varrho\, q$, und zwar in den Beobachtungsmaassen (Einheit für Längen $^1/_{27}$ mm, für Drucke 0,0098 K):

I.		III	VI	V	
$\varrho=2$	$\varrho=5$	$\varrho=2$	$\varrho=2$	$\varrho=2$	$\varrho=5$
12,90	12,30	12,96	12,60	13,26	13,45
12,15	12,15	12,80	12,84	13,40	13,15
12,70	12,22				13,30
12,36	12,45				13,30
12,76	12,00				13,00
12,20					
12,51	12,22	12,88	12,72	13,33	13,24
12,38				13,29	

Wie man sieht, weichen die Zahlen für verschiedene Sorten stärker voneinander ab, als die für eine und dieselbe Sorte, womit auch übereinstimmt, dass die demselben Fundorte entstammenden Sorten III und IV nahezu gleiche Zahlen ergeben; nimmt man aus ihnen demgemäss das Mittel: 12,80, so erhält man für

$$\text{I: } \boldsymbol{E'} = \mathbf{28\,700} \pm 150$$
$$\text{III und IV: } \boldsymbol{E'} = \mathbf{29\,600} \pm 120$$
$$\text{V: } \boldsymbol{E'} = \mathbf{30\,800} \pm 100$$

Es hat also brasilianischer Topas die grösste, sächsischer die kleinste Elasticität. Will man von diesen Unterschieden absehen und einen Mittelwerth für Topas schlechthin bilden, so erhält man:

$$\boldsymbol{E'} = \mathbf{29\,500}$$

und, indem man 2 $^0/_0$ abzieht, rund

$$E = 29\,000$$

Digitized by Google

Für Topas liegt schon eine Bestimmung von E, und zwar eine sehr sorgfältige, von Voigt[1]) mittelst Biegung und Drillung durchgeführte, vor. Sein mit dem unsrigen zu vergleichender Werth ist 26500. Nun ist zwar diese Vergleichung nicht streng erlaubt, weil bei unseren Beobachtungen zwar die Axe der Beanspruchung wie bei Voigt senkrecht zur Basis ist, das ganze System der Beanspruchungen aber bei uns einen Kegel erfüllt; indessen kann dies nicht entfernt die grosse Differenz erklären, diese rührt vielmehr jedenfalls von der Verschiedenheit des Materials her. Der Voigt'sche Topas stammte nämlich aus dem Ural; da nun die Differenz zwischen Voigt und I nicht grösser ist, als die zwischen I und V, so liegt in ihr an sich nichts Auffälliges; immerhin wäre es wünschenswerth, zur Controle entweder Uraltopas der Eindringungsmethode oder brasilianischen der Biegungs- und Drillingsmethode zu unterwerfen.

Beryll.

Drei verschiedene Platten, eine davon (III) einem als Smaragd bezeichneten Stücke entnommen; Beanspruchung in der Axenrichtung.

Werthe von ϱq:

I		II		III
$\varrho=2$	$\varrho=5$	$\varrho=2$	$\varrho=5$	$\varrho=5$
9,40	8,95	9,56	9,45	9,25
9,12	9,10	9,98	9,05	
9,06	8,90		9,45	
9,19	8,98	9,77	9,32	9,25
9,08		9,50		

Es wird hiermit $\varrho q = 9{,}28 \pm 0{,}06$ und, auf die richtigen Maasse umgerechnet,

$$E' = \mathbf{21500} \pm 150.$$

Schliesslich durch Abzug von 2%

$$E = 21100.$$

Diese Zahl ist reichlich 2% kleiner als die von Voigt gefundene (21650).

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1887, Nr. 19; Wied. Ann. **34.** 981, 1888.

Digitized by Google

Ausserdem wurden auch an zwei Flächen Versuche ausgeführt, bei denen die Beanspruchung senkrecht zur Hauptaxe erfolgte; es waren dies die beiden anderen Flächen eines durchweg polirten Parallelepipeds, dessen erste Fläche oben mit II bezeichnet wurde. Sie ergaben folgende Werthe von ϱq:

IIa		IIb	
$\varrho=2$	$\varrho=5$	$\varrho=2$	$\varrho=5$
10,32	10,15	10,40	10,25
10,28	10,15		10,15
	9,90		10,25
10,30	10,07	10,40	10,22
10,18		10,26	

Das Hauptmittel ist also 10,21 ± 0,04, damit wird

$$\boldsymbol{E'} = \mathbf{23640} \pm 100$$

und

$$E = 23200,$$

was mit dem Voigt'schen[1]) Werthe (23120) fast genau stimmt. Es ist beachtenswerth, dass die Elasticität des Berylls senkrecht zur Axe grösser, die Härte dagegen kleiner ist, als in der Axenrichtung.

Apatit.

Es wurden zwei Platten (I und II) benutzt, und zwar von der einen beide Flächen (Ia und Ib); die Beanspruchungsrichtung war stets die der Hauptaxe.

Werthe von ϱq

Ia		Ib		II	
$\varrho=2$	$\varrho=5$	$\varrho=2$	$\varrho=5$	$\varrho=2$	$\varrho=5$
6,26	6,24	6,18	6,15	6,32	6,45
6,52		6,04	6,12	6,40	6,50
6,28		6,32	5,92	6,00	6,50
6,04			6,15		
6,40					
6,30	6,24	6,18	6,00	6,24	6,48
6,29		6,13		6,36	

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1886, Nr. 3; Wied. Ann. **31.** p. 474.

Digitized by Google

Das Hauptmittel ist also $\varrho q = 6{,}26 \pm 0{,}03$ und damit

$$E' = \mathbf{14490} \pm 70.$$

Da die Härte des Apatits etwa der mittelharter Gläser gleichkommt, hat man nach dem obigen Schema 5 % abzuziehen, um E zu erhalten und findet abgerundet

$$E = 13800$$

Soweit ich übersehe, ist der Elasticitätsmodul des Apatits bisher noch nicht bekannt gewesen; er übertrifft den zahlreicher anderer Stoffe, die ihrerseits den Apatit an Härte übertreffen (Quarz, Adular, härtere Gläser etc.)

Quarz.

Beanspruchung in der Richtung der Hauptaxe. Zwei Platten (I und II), für die eine zwei getrennte Serien von Versuchsreihen (Ia und Ib).

Werthe von ϱq:

Ia			Ib			II		
$\varrho=1$	$\varrho=4$	$\varrho=12$	$\varrho=1$	$\varrho=4$	$\varrho=12$	$\varrho=1$	$\varrho=4$	$\varrho=5$
4,77	4,60	4,37	4,60	4,56	4,46	4,88	4,71	4,53
4,44	4,45	4,29	4,65	4,60			4,83	4,61
4,78	4,57	4,14	4,80				4,71	
4,41	4,42	4,53	4,50					
	4,50	4,47						
		4,38						
		4,43						
		4,39						
		4,32						
		4,37						
		4,48						
4,60	4,51	4,38	4,64	4,58	4,46	4,88	4,75	4,57
	4,46			4,59			4,71	

Das Hauptmittel wird $\varrho q = 4{,}59 \pm 0{,}025$, damit

$$E' = \mathbf{10620} \pm 60$$

und, nach Abzug von 3 % (sehr hartes Material s. o.)

$$E = 10300,$$

in genauer Uebereinstimmung mit der Zahl von Voigt.[1])

1) W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. 474 u. 701. 1887.

Digitized by Google

Adular.

Beanspruchungsrichtung $\perp$ Basis; zwei eigentliche Adulare (I und II) und ein Sanidin.

Werthe von $\varrho\, q$:

Adular I		Adular II	Sanidin	
$\varrho = 2$	$\varrho = 5$	$\varrho = 5$	$\varrho = 2$	$\varrho = 5$
3,86	3,45	3,65	3,36 3,48 3,44 3,66	3,45 3,45
3,86	3,45	3,65	3,48	3,45
	3,655		3,47	

Man erhält also für

$$\textit{Adular: } E' = 8460 \pm 180$$
$$\textit{Sanidin: } E' = 8030 \pm 70$$

und hieraus, durch Abzug von 4 %:

$$\text{Adular: } E = 8120$$
$$\text{Sanidin: } E = 7710$$

Stoff	Richtung	E'	E
Korund	Hauptaxe	52800	52000
Bras. Topas	$\perp$ Basis	30800	30200
Sächs. Topas	$\perp$ Basis	28700	28100
Beryll	$\perp$ Hauptaxe	23640	23200
Beryll	Hauptaxe	21500	21100
Apatit	Hauptaxe	14490	13800
Quarz	Hauptaxe	10620	10300
Flussspath	$\perp$ Oct.	10010	9110
Kalkspath	$\perp$ Spaltfläche	9360	8440
Adular	$\perp$ Basis	8460	8120
Gläser: Barytborosilicat		8190	7950
Gläser: Borosilicat		7600	7300
Gläser: Kalisilicat		7110	6800
Gläser: Flint		5950	5470
Gläser: Schwerstes Flint		5590	5090
Gläser: Natronthonerdeborat		4975	4700

Digitized by Google

Der natronreiche Sanidin ist also merklich schwächer elastisch als der gewöhnliche Adular (wie er auch weniger hart ist). Auch dieser Werth scheint von anderer Seite noch nicht bestimmt worden zu sein.

Zum Schlusse mögen die obigen Zahlen unter Beifügung einiger schon früher nach der Eindringungsmethode ermittelter Moduln zusammengestellt werden.

Jena, April 1896.

Digitized by Google

10. *Zur Frage betreffend den Einfluss der Phasen auf die Klangfarbe; von L. Hermann.*

Vor zwei Jahren habe ich für die Helmholtz'sche Lehre, dass die Klangfarbe durch die Phasenverhältnisse der Partialtöne nicht beeinflusst wird, gegenüber der entgegengesetzten Meinung R. König's, neue experimentelle Beweise beigebracht.[1]) Gegen diese Arbeit hat letzterer lebhaften Widerspruch erhoben[2]), und ich bin insofern im Nachtheil, als einem erheblichen Theile der Leser dieser Zeitschrift meine Arbeit nicht leicht zugänglich sein dürfte. Da, wenn König Recht hätte, die ganze Helmholtz'sche Theorie der Klangwahrnehmung aufgegeben werden müsste, halte ich es für geboten, auf König's Bemerkungen kurz zu antworten.

1. Von meinen Versuchen mit zwei *Stimmgabeln* können diejenigen mit reinem Octavenverhältniss hier unerwähnt bleiben, weil König gegen sie keine Einwände erhebt. Um so entschiedener wendet er sich gegen meine Behauptung, dass man, wenn die Grundnote ein wenig verstimmt ist, sodass die Phasencoincidenzen sich periodisch ändern, ausser den beiden Stimmgabeltönen nichts weiter hört, als die Schwebungen der reinen Octave mit dem ersten Oberton der verstimmten Grundnote. König wirft mir vor, ich hätte nicht darauf Rücksicht genommen, dass er selbst schon 1876, und Sir William Thomson (jetzt Lord Kelvin) 1878 denselben Versuch angestellt hat, und zwar mit ganz anderem Erfolge. Nun, ich habe denjenigen, der schon 1863 die Schwebungen der verstimmten Octave, und zwar als „ein den Orgelbauern längst bekanntes Factum“ erörtert hat, nämlich Helmholtz[3]), ausdrücklich citirt, und mich seiner einfachen Erklärung, die ich auch für Stimmgabelversuche zutreffend fand, angeschlossen.

---

1) L. Hermann, Arch. f. d. ges. Physiol. **56**. p. 467. 1894.

2) R. König, Wied. Ann. **57**. p. 555. 1896.

3) H. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen. p. 195 u. 275. 1863 (4. Aufl. p. 207 u. 302. 1877).

Digitized by Google

König's Arbeit von 1876 war mir natürlich sehr wohl bekannt, ich habe sie nur deshalb nicht erwähnt, weil in ihr auf die Phasenfrage gar nicht Bezug genommen, und namentlich die von mir aufgeworfene specielle Frage, ob die Erscheinungen von Obertonschwebungen herrühren, und ob die Zahl der gehörten Schwebungen der Identität oder Nichtidentität der Eindrücke *a* und *c* (vgl. unten) entspricht, durchaus nicht berührt wird; in einer späteren Arbeit (von 1881) hat allerdings König, wie ich sehe, ganz kurz auch die Stösse verstimmter Intervalle für die Phasenfrage zu verwerthen gesucht. Thomson's Arbeit[1]), welche hier am Orte überhaupt nicht vorhanden ist, war mir dagegen unbekannt; erst nach König's Erwähnung habe ich sie mir verschafft.

König hat nun aber meine Darstellung leider sehr ungenau gelesen. Denn er deutet meine Worte, ich hätte „hiervon nicht das mindeste" gehört, seltsamerweise so, als hätte ich überhaupt nichts von „Tonschwankungen" wahrgenommen, während ich so deutlich wie möglich berichtet habe, dass ich zwar Schwebungen gehört habe, aber nicht diejenige doppelt so grosse Zahl, welche hätte auftreten müssen, wenn sie von den Phasenverschiebungen herrührten. Nur aus diesem Missverständniss ist es begreiflich, dass König über meine Angaben so ausserordentlich erstaunt sein und meinen Versuch als „missglückt" bezeichnen konnte.

In Thomson's Arbeit sehe ich zu meiner Freude genau dieselben Argumentationen und dieselben thatsächlichen Beobachtungen, welche ich angegeben habe; nur die Schlüsse sind aus einem leicht ersichtlichen Grunde andere. Der Sachverhalt ist in aller Kürze folgender.

Beim Zusammenklange der verstimmten Octave: 101 und 200 ganze Schwingungen pro Secunde, folgen die vier von mir und schon von Thomson dargestellten Hauptfälle der Phasencoincidenz[2]) in jeder Secunde zweimal, d. h.

$$a, b, c, d, \quad a, b, c, d.$$

---

1) Thomson, Proc. of the Roy. Soc. of Edinb. **9.** p. 602. Taf. 5. 1878.

2) Thomson's Curven beziehen sich auf ungleiche Amplituden beider Töne (im umgekehrten Verhältniss der Quadrate der Schwingungszahlen), die meinigen auf gleiche.

Digitized by Google

a und *c*, ebenso *b* und *d*, sind gegenseitige Umkehrungen in Bezug auf das Vorzeichen der Ordinaten. Aus einem sehr sicheren Versuch (vgl. unten) hatte ich geschlossen, dass das Ohr blosse Ordinatenumkehrungen nicht unterscheiden kann, sodass *c* wie *a*, *d* wie *b* klingen muss, also in jeder Secunde der Eindruck, wenn die Phasen überhaupt Einfluss hätten, *viermal* wechseln müsste:

a, *b*, *a*, *b*, *a*, *b*, *a*, *b*.

In Wirklichkeit hört man aber nur *zwei* Abwechselungen pro Secunde.

Ich habe nun aus diesem Ergebniss geschlossen, dass die Phasen *keinen* Einfluss haben und dass die zwei gehörten Abwechselungen nichts anderes sind, als die Schwebungen des ersten Obertones der verstimmten Grundnote (202) mit der reinen Octave (200). Diese einfache Erklärung habe ich darin bestätigt gesehen, dass die Abwechselungen am deutlichsten sind, wenn die Octave relativ schwach angestrichen wird, sodass sie etwa von gleicher Intensität ist, wie der erste Oberton der Grundnote.

Diese letztere Beobachtung erwähnt auch Thomson an einer von König nicht abgedruckten Stelle (p. 610), und sagt sogar ausdrücklich, dass die angeführte Erklärung dadurch sehr begünstigt wird. Er verwirft sie, wie er bestimmt sagt, *nur* deswegen, weil er meint, dass die König'schen Resonanzstimmgabeln reine, obertonfreie Töne geben. Hätte er gewusst, was seitdem vielfach constatirt ist[1]), dass die Obertöne vorhanden sind, so wäre er zu demselben Schlusse gelangt wie ich. So aber schliesst er umgekehrt, dass erstens die Stösse unreiner Octaven von den Phasenverschiebungen herrühren, zweitens, dass das Ohr, da man im angegebenen Falle nur zwei und nicht vier Schwebungen hört, die Eindrücke *a* und *c*, *b* und *d* nicht als identisch empfindet, also die Ordinatenrichtung (push und pull) unterscheiden kann.

Für die Erklärung aus den Obertönen sprechen übrigens ausser dem genannten noch mehrere andere Umstände. Nach

1) Zusammengestellt findet man die betreffenden Angaben und eigene Versuche in der soeben erschienenen Arbeit von Stumpf (Wied. Ann. 57. p. 673 f. 1896.

Digitized by Google

allen Beobachtern sind die Schwebungen verstimmter Intervalle um so schwerer wahrzunehmen, je incommensurabler das Intervallverhältniss ist. Um so höhere Obertöne kommen aber in der That in Betracht, wie folgende Beispiele zeigen, in welchen die miteinander schwebenden Obertöne angegeben sind:

Verstimmte		Tieferer Ton	Höherer Ton
Octave	1 : 2	1. Oberton	Grundton
Duodecime	1 : 3	2. „	„
Quinte	2 : 3	2. „	1. Oberton
Quarte	3 : 4	3. „	2. „

Ferner hört man bei der verstimmten Octave die Schwebungen, wie schon König bemerkt hat, nicht selten in der Weise, dass beide Töne scheinbar alternirend auftreten. Auch dies ist leicht verständlich: die Octave wird durch das Schweben mit dem 1. Oberton der verstimmten Grundnote abwechselnd stärker und schwächer, und nach bekanntem Contrastprincip entsteht der Eindruck, als ob sie im letzteren Falle jedesmal verschwände und dem continuirlichen Grundton Platz machte.

Endlich scheint König die Schwebungen verstimmter Intervalle nicht eigentlich als Klangfarben-, sondern mehr als Intensitätswechsel der zusammengesetzten Schwingung zu erklären; dann aber können sie auch nicht als Beweis für einen Einfluss der Phasen auf die Klangfarbe gelten (vgl. auch weiter unten). Diese Auffassung wird aber erst dann der hier vertretenen vorgezogen werden können, wenn es gelingt, die Erscheinung auch mit absolut einfachen Tönen darzustellen, und selbst dann bliebe noch der (auch von Thomson durch einen kurzen Vorbehalt berücksichtigte, aber nicht erledigte) Einwand übrig, dass nach Helmholtz einfache Töne im Ohre selbst Obertöne hervorrufen können.

2. König hat sich zum Nachweis des Phaseneinflusses ganz besonders auf Versuche mit seiner *Wellensirene* gestützt, und die gegen die Leistungen derselben erhobenen Bedenken soeben in einer besonderen Arbeit[1]) zu beseitigen sich bemüht. Diese Arbeit ist voll von sinnreichen Versuchen, reicht aber doch bei weitem nicht aus, zu beweisen, dass, wie König voraussetzt, und wie es zu entscheidenden Versuchen über die

1) König, Wied. Ann. 57. p. 339. 1896.

Digitized by Google

Phasenfrage unerlässlich wäre, die Wellensirene einen akustischen Vorgang erzeugt, dessen zeitlicher Verlauf genau den Ordinaten der angeblasenen Curve entspricht; dass ich sie trotzdem als eine für viele Aufgaben unschätzbare Erfindung betrachte, habe ich schon früher ausgesprochen. Bisher stellte man sich vor, die Sirene mache durch gesetzmässige Aenderung der Spaltweite eine periodisch sich ändernde Ausströmung. In diesem Falle würde man sowohl von jeder Trägheit der Lufttheilchen als auch von jeder Rückwirkung der periodischen Ausströmung auf den Druck im Rohre abzusehen haben, um zu begreifen, dass der Vorgang eine der Curvenordinate entsprechende Verdichtung der Luft hervorbringen sollte. Neuerdings aber betrachtet König die Ausströmung als continuirlich durch die ganze Spaltlänge geschehend, und in die so entstehende stets gleich bleibende Lamelle bewegter Luft greife das Wellenblech intercoupirend ein. Merkliche Stauungen soll das Blech nicht hervorbringen, sondern einfach den Theil der Lamelle, welchen es abschneidet, seitlich ablenken. Wenn es sich so verhielte, so wäre es schwer begreiflich, dass überhaupt ein Ton entsteht. Uebrigens hat jetzt König selbst[1]), und gleichzeitig auch Stumpf[2]), mehr oder weniger bedeutende Abweichungen des entstehenden Klanges von der theoretisch erwarteten Beschaffenheit, namentlich Obertöne bei reinen Sinuscurven, constatirt.

Meine Bemerkungen gegen die Phasenversuche an der Wellensirene knüpften in erster Linie an die Curven

$$\cos x + \tfrac{1}{4}\cos 2x + \tfrac{1}{9}\cos 3x + \ldots$$

(König's 2. Curve der oberen Reihe in diesen Annalen 14. p. 381. 1881, bei mir Curve II) und

$$-\cos x - \tfrac{1}{4}\cos 2x - \tfrac{1}{9}\cos 3x - \ldots$$

(König's 4. Curve der oberen Reihe l. c., bei mir Curve IV) an, welche gegenseitige Umkehrungen, d. h. Vertauschungen von Blech und Lichtem darstellen. Curve II gibt einen äusserst scharfen, Curve IV einen sehr sanften Klang. Dies bezeichnet König so, dass die Phasenverschiebung um $^1/_4$ Periode stets

1) König, l. c. p. 376.
2) Stumpf, Wied. Ann. 57. p. 677. 1896.

Digitized by Google

scharfen, diejenige um $^3/_4$ Periode stets sanften Klang gibt; diese Phasenverschiebungen ergeben sich nämlich, wenn man beide Curven in Sinusreihen mit durchweg positiven Gliedern schreibt. Wie willkürlich diese Auffassung ist, folgt schon daraus, dass sie für Curven mit nur ungeraden Gliedern nicht passt, denn hier macht die Phasenverschiebung $^1/_4$ oder $^3/_4$, oder die Vertauschung von Blech und Lichtem, keine Form- und keine Klangdifferenz; beide Curven können hier identisch geschrieben werden:

$$\cos x + \tfrac{1}{9} \cos 3x + \ldots$$

Ich hatte die Ursache des Klangunterschiedes darin vermuthet, dass bei Curve II die Spalte immer nur für relativ kurze, in IV für relativ lange Zeiten freigegeben wird. König wendet hiergegen ein, der Klang von IV werde auch dann nicht schärfer, wenn man zwischen je zwei Freigebungen eine längere geschlossene Strecke einschaltet.[1]) Aber in Curve II bilden die Lichtungen scharfe spitze Winkel, und die Schärfe des Klanges hat fast sicher ihren Grund in diesem ausserordentlich plötzlichen Freigeben und Wiederschliessen des betreffenden Spalttheiles. Das beweist ganz sicher folgender Vergleich. Ich habe ein Blech von der Form _⊓_⊓_⊓_⊓_ und ein entsprechendes umgekehrtes mit Vertauschung von Blech und Lichtem anfertigen lassen und angeblasen; das eine hat also schmale Zähne, das andere schmale Einschnitte; *das letztere gibt einen äusserst scharfen, das erstere einen äusserst schwachen Klang.* Ich zweifle sehr, dass König, der diesen Versuch leicht wiederholen kann, es unternehmen wird, denselben ebenfalls auf Phasendifferenzen, etwa von $^3/_4$ und $^1/_4$, zurückzuführen. Die Schärfe bei Curve II rührt eben von der Anblasung schmaler Spalten des Curvenbleches her.

Dass nun überhaupt zwei einander in der angegebenen Weise complementäre Bleche, an der Wellensirene angeblasen, zwei Vorgänge hervorrufen, welche sich nur durch die Richtung der Luftbewegungen in jedem Augenblicke unterscheiden, oder in denen, um mit Lord Kelvin zu reden, nur „push“ und „pull“ vertauscht sind, wird niemand im Ernste behaupten wollen; hierzu ist der ganze schallerzeugende Vorgang an der

1) König, l. c. p. 349, Fig. 4.

Digitized by Google

Sirene viel zu unsymmetrisch nach beiden Hauptrichtungen. Den schlagendsten Gegenbeweis aber liefert folgender einfache Versuch. Bläst man König's Curven II und IV *gleichzeitig* an, und zwar so, dass die Spalten genau complementären Ordinaten gegenüberstehen [1]), so müsste, wenn die Sirene König's Voraussetzungen entspräche, streng genommen gar nichts gehört werden, weil die Summe der freigegebenen Theile beider Spalten stets genau die gleiche bleibt. Zum mindesten müssten beide Anblasungen sich gegenseitig in ihrer Wirkung bedeutend schwächen. Statt dessen hört man aber beide Klänge völlig ungeschwächt. [2])

Damit ist aber unwiderleglich bewiesen, dass die Leistung der Wellensirene keineswegs der theoretischen Voraussetzung entspricht, und dass speciell die Versuche mit den complementären Curven II und IV durchaus nicht den Schluss gestatten, dass das Ohr Richtungsumkehrung der Schallbewegung erkennen kann. Dass dies letztere *nicht* der Fall ist, wird, ganz abgesehen von meinem Ordinatenumkehrversuch am Phonographen (vgl. unten), schon dadurch bewiesen, wie ich bereits in meiner Arbeit hervorgehoben habe, dass von einer Beeinflussung der Klangfarben durch Reflexion des Schalles nichts bekannt ist, obwohl jede Reflexion an starren Wänden eine Richtungsumkehrung und damit Phasenverwerfung bewirkt.

Ich wiederhole ferner, dass nach König der Einfluss der Amplituden der Partialtöne ungleich geringer sein müsste, als derjenige ihrer Phasen; denn die Curven II und IV, in denen *nur* die Phasen verschieden sind, klingen weit verschiedener, als irgend eine Curve mit sämmtlichen, und irgend eine andere mit nur ungeraden Partialtönen. Dies widerspräche aber unzähligen Erfahrungen der Klanganalyse, welche zeigen, dass das Charakteristische jeder Klangfarbe in der relativen Vertretung der Partialtöne begründet ist.

1) Man kann dies leicht erreichen, weil die Curven II und IV auf *verschiedenen* Blechen ausgeschnitten sind, und die sie tragenden Räder auf der gemeinsamen Axe, auf welche sie aufgetrieben sind, sich beliebig gegeneinander verstellen lassen.

2) Denselben Versuch habe ich mit gleichem Erfolge an den beiden neuen Blechen nach dem oben abgebildeten Schema angestellt.

Digitized by Google

Das, was ich mit Schrägstellung der Spalten beobachtet habe, gibt König als richtig zu, und bemängelt nur meinen Ausdruck für das Beobachtete. Ich darf hier nach einer brieflichen Mittheilung vom December vorigen Jahres anführen, dass Hr. Prof. Stumpf in analogen Versuchen, ohne von der betreffenden Stelle meiner Arbeit zu wissen, zu genau derselben Ausdrucksweise wie ich gelangt ist. König meint, wenn ich die aus der Neigung der Spalten resultirende Deformirung der Curven beachtet hätte, würde ich alles mit seiner Anschauung im Einklang gefunden haben. Ich habe diese Deformirung durch Construction festgestellt, ohne in der Phasenverschiebung den Schlüssel zu finden; es ist aber umgekehrt König's Aufgabe, zu begründen, dass die durch die Neigung entstehenden Klangveränderungen auf bestimmten Phasencoincidenzen beruhen.

Die Versuche mit der Wellensirene der zweiten Art, an welcher gleichzeitig *mehrere einfache* Sinuscurven mit Phasenverschiebung angeblasen werden, und in welchen König ebenfalls einen besonders scharfen Klang bei Phasendifferenzen von $^1/_4$ Periode beobachtet hat, konnte ich nicht wiederholen, weil mir der Apparat nicht zur Verfügung steht. Aber einen gewissen Ersatz haben mir Versuche geliefert, in welchen ich an der kleinen Wellensirene eine Sinuscurve von 10 Perioden, und eine zweite von 20 Perioden gleichzeitig angeblasen habe, unter Verschiebung der Phasen durch Verstellung der Räder auf der Axe (vgl. p. 397, Anm.). Ich fand eine ganz geringe, nicht einmal völlig sichere Verschiedenheit, je nachdem die Phasendifferenz $^1/_4$ oder $^3/_4$ betrug; im ersteren Falle eine zweifelhafte Verstärkung, nicht Verschärfung. Die Amplitudenmaxima sind ja in der That bei $^1/_4$ Differenz am grössten; ich glaube aber, wie schon bemerkt, nicht, dass eine etwaige Intensitätsvermehrung des Eindrucks als Beweis für einen Einfluss der Phasen auf die *Klangfarbe* angesehen werden darf.[1])

1) Vgl. auch oben p. 394. Nach der Helmholtz'schen Zerlegungstheorie muss es, wie ausdrücklich bemerkt sei, gleichgültig sein, ob die aus zwei einfachen Tönen resultirende Schwingung durch die Phasenverhältnisse grössere oder kleinere resultirende Amplitude erhält, da es nur auf die Amplituden der Componenten ankommt. Da aber das Ohr ausser dem klangzerlegenden wahrscheinlich noch andere schallwahr-

Digitized by Google

König spricht allerdings auch bei seinen Versuchen an der grossen Wellensirene von einer „Verschärfung" des Klanges, und da ich, abgesehen von dem angeführten rudimentären Versuch, dieselben nicht wiederholen kann, so muss ich es, wie schon früher bemerkt, dahingestellt sein lassen, ob dieser letzte noch übrig bleibende experimentelle Beweis, gegenüber so vielen entgegenstehenden, den Sieg davontragen wird.

3. Ein ungleich feineres und untrüglicheres Mittel zur Entscheidung der Phasenfrage, als alle bisherigen, glaubte ich in Versuchen mit dem neuen Edison'schen Phonographen gefunden zu haben, den ich als „die vollkommenste aller Wellensirenen" bezeichnet habe. Ich zeigte theoretisch, dass sowohl bei *zeitlicher* Umkehrung des akustischen Vorganges (Abscissenumkehrversuch), wie auch bei Umkehrung aller Bewegungs*richtungen* (Ordinatenumkehrversuch) die Phasen aller Partialtöne unabhängig voneinander verändert, also ganz durcheinandergeworfen werden. Trotzdem bleibt in beiden Versuchen die Klangfarbe unverändert.

Die Einwände, welche König gegen diese Versuche erhebt, sind gänzlich unzureichend. Dass der Abscissenumkehrversuch mit angeblich gleichem Resultat schon von Jenkin & Ewing angestellt worden ist, würde ihm nichts von seiner Bedeutung rauben; aber diese Autoren haben nur mit dem alten Stanniol-Phonographen gearbeitet, und nur mit Sprachlauten, welche, wie ich in mehreren Arbeiten gezeigt habe, zur Entscheidung der Phasenfrage überhaupt nicht herangezogen werden dürfen, und überdies vom Stanniolphonographen nur äusserst unvollkommen wiedergegeben werden (man vergleiche nur die von den genannten Autoren auf diesem Wege gewonnenen Vokalcurven mit den meinigen). Nur mit musikalischen Klängen kann die Phasenfrage entschieden werden, und diese konnte der Stanniolphonograph überhaupt nicht reproduciren. Ueberrascht hat es mich, dass König meine Angabe, dass das Klavier bei zeitlich umgekehrter Reproduction verändert klingt, als Einwand gegen mich anführt; ich habe doch deutlich genug

---

nehmende Theile besitzt, so könnte immerhin auch die Gesammtintensität eine Rolle spielen. Damit wäre aber keineswegs bewiesen, dass für die eigentliche qualitative Klangunterscheidung, welche auf Zerlegung beruht, die Phasen irgend einen Einfluss haben.

Digitized by Google

gesagt, dass es sich hier durchaus nicht um Klangfarbenänderung, sondern um den zeitlichen Verlauf der *Intensität* handelt. Geschlagene und gezupfte Saiteninstrumente sind ausser durch die Klangfarbe dadurch charakterisirt, dass der Klang plötzlich entsteht und allmählich abklingt; wenn man diesen Verlauf umkehrt, muss der Charakter sich ändern. Dass die Umkehrungsversuche an der Wellensirene nicht maassgebend sind, wird keiner nochmaligen Begründung bedürfen. Weder bildet der Umstand, dass asymmetrische Curven einen Einfluss der Drehrichtung erkennen lassen, einen Einwand gegen die Abscissenumkehrversuche am Phonographen, noch der Umstand, dass, wie ich gefunden habe und König bestätigt hat, Vokalcurven bei beiden Drehrichtungen gleich klingen,[1]) eine Bestätigung derselben.

Fast noch mehr Werth als auf die zeitliche Umkehrung lege ich auf den Ordinatenumkehrversuch, gegen welchen König keine Einwände erhebt; um so mehr bedaure ich, dass er ihm anscheinend keine Bedeutung beilegt. Dem ungemein verschiedenen Klang der Curven II und IV an der Wellensirene, welche gegenseitige Ordinatenumkehrungen sind, und der, wie ich gezeigt habe, in Nebenumständen seine Ursache hat, steht die Thatsache gegenüber, dass man am Phonographen die „Vertauschung von push und pull" in der bequemsten und sichersten Weise ohne jede Nebenstörung vornehmen kann, und die Klangfarben absolut unverändert bleiben, auch bei complicirten Musikstücken, Trios, Hornquartetten etc. Wie will König diesen Widerspruch erklären? In einem Musikstück kommen doch gewiss alle denkbaren Fälle vor, und seine Bemerkung, dass die Phasenveränderung nicht *immer* wahrnehmbaren Einfluss zu haben braucht, hilft hier nichts.

1) Ein hervorragender englischer Physiker schrieb mir im October 1894, er finde am Phonographen einen Einfluss der Drehrichtung auf die Klangfarbe des Vokals *A*, etwa in demselben Grade, als wenn ein *A* von einem Preussen oder einem Tyroler gesprochen wird. Ich habe darauf die Umkehrungsversuche mit Vokalen und auch mit Musik nochmals sorgfältig wiederholt, kann aber versichern, dass ich nicht den mindesten Einfluss der Drehrichtung wahrnehme. Denkbar ist es, dass bei gewissen weniger günstigen Lagen des Läuferhebels die Rückwärtsbewegung sich etwas weniger glatt vollzieht und so den Klang beeinflusst.

Digitized by Google

Durch den Ordinatenumkehrversuch, in Verbindung mit dem Nachweis der durch ihn bewirkten Phasenverwerfung, und schon durch die bereits erwähnte allgemeine Erfahrung bei der Reflexion, ist nicht allein die Phasenfrage entschieden, sondern auch mein oben erörterter Schluss aus dem Versuch mit der verstimmten Octave und der Zahl der dabei auftretenden Schwebungen gesichert.

Auf einige weitere, nicht direct mit der Phasenfrage zusammenhängende Bemerkungen König's unterlasse ich an dieser Stelle einzugehen.

Königsberg i. Pr., Physiol. Instit., im April 1896.

Digitized by Google

11. *Zur Photographie in naturähnlichen Farben; von Paul Glan.*

In den verschiedenen Methoden zur Erzeugung von Bildern der Gegenstände vermittels der Photographie in Farben, welche ihren natürlichen ähneln, muss einmal durch Einschaltung besonderer absorbirender Stoffe, welche nicht alle gleich gut wirken, das überviolette Licht von der lichtempfindlichen Schicht abgehalten werden, und dann bei denjenigen Methoden, welche auf der Aufnahme der Gegenstände in drei Farben beruhen, besondere Sorgfalt auf die Wahl der farbigen Strahlenfilter — lichtabsorbirender gefärbter Stoffe — verwandt werden, durch welche der zur photographischen Bilderzeugung benutzten Lichtquelle diejenige Färbung ertheilt wird, welche nur bestimmte farbige Strahlen der Lichtquelle bei der herzustellenden einfarbigen photographischen Abbildung der Gegenstände zur Wirkung gelangen lässt. Bei der Aufnahme mit starken Lichtquellen kann es auch vortheilhaft sein, ihre überrothen, stark erwärmenden Strahlen auszuschliessen. Für die Zurückhaltung des überviolетten Lichtes, wohl auch zur Verminderung der photographisch stark wirksamen blauen und violetten Strahlen, wird als besonders geeignet eine Lösung von Victoriagelb oder Primulin angewandt. Alle diese lichtabsorbirenden Stoffe können nun wieder mit wechselnder Helligkeit der benutzten Lichtquelle verschieden zusammengesetzte Strahlungsmengen derselben hindurchlassen und dadurch kann dann auch ihre photographische Wirksamkeit verändert werden. Wenn sie bei einer gewissen Dicke von einer bestimmten Lichtquelle gewisse Strahlen soweit abschwächen, dass sie auf die lichtempfindliche Platte nicht mehr wirken, wird eine stärkere Lichtquelle diese Strahlen in noch photographisch wirksamer Menge hindurchsenden. Wenn man dagegen durch die Methode der Untersuchung diejenigen Strahlen, welche man von der photographischen Wirkung auszuschliessen wünscht, nicht allein abschwächt, was dann für verschiedene Lichtquellen in

Digitized by Google

verschiedenem Grade geschehen muss, sondern völlig ausschliesst, kann eine bestimmte Anordnung bei jeder Lichtquelle zur Anwendung gelangen.

Eine Herstellung eines Bildes von einem Gegenstande, der beliebig viele Strahlengattungen aussendet, in einer einzigen Strahlenart mit Ausschluss aller übrigen Strahlengattungen, und zwar bei einer gegebenen unveränderlichen Anordnung für Lichtquellen beliebiger Stärke, gestattet nun die Benutzung des Spectroteleskops, welches ich im neunten Bande dieser Annalen beschrieben habe. In der einfachsten Form ist es ein Spectroskop, am besten mit gerader Durchsicht, dessen Spaltrohrlinse von sehr kurzer Brennweite, etwa 3 cm, ist, und dessen Fernrohr in der Bildebene des Objectivs eine Blendung mit spaltförmigem Ausschnitt enthält, auf der sich das Spectrum abbildet, während das Ocular desselben entfernt ist. Wenn man dieses Spectroteleskop mit dem Blendungsspalt vor das Auge hält und auf die Gegenstände richtet, sieht man sie in der Spectralfarbe, welche durch den Blendungsspalt tritt. Es können zur Verbesserung des Bildes, wenn es nöthig scheint, Linsen zwischen das Auge und den Blendungsspalt eingeschaltet werden. Setzt man an letztere die photographische Kammer, so wird von ihren Linsen auf der lichtempfindlichen Platte ein Bild in der betreffenden Spectralfarbe entworfen, bei völligem Ausschluss aller übrigen Strahlungsarten, der übervioletten, überrothen und der anderen Spectralfarben. Durch Veränderung der Breite des Blendungsspaltes oder des anderen Spaltes des Spectroteleskop kann dem Bilde auf der empfindlichen Platte die erforderliche Helligkeit gegeben werden. Bringt man in der Blendung mehrere Spalten an, werden sich Bilder in Mischfarben aus mehreren Spectralfarben ergeben.

Dies Spectroteleskop mit der an seinem Blendungsspalte befestigten photographischen Kammer kann auch, und zwar mit seinem Spaltrohr, unmittelbar an das Ocular eines grösseren Fernrohres befestigt werden, das auf die abzubildenden Gegenstände gerichtet wird. Das Entwerfen des Bildes auf der lichtempfindlichen Platte kann hier durch passende Einstellung der photographischen Kammer oder des Fernrohres geschehen.

Digitized by Google

Ich möchte weiter vorschlagen, Sehpurpur und Sehgelb, die Pigmente der Netzhaut, in ihrer Wirkung als Farbensensibilatoren zu erproben. Da Chlorophyll sich als wirksam erwiesen hat, wäre ein Versuch auch mit jenen zu unternehmen. Man würde so die photochemische Wirkung des Lichtes auf die Netzhaut auf der lichtempfindlichen photographischen Platte erzeugen können. Die Herstellung von Negativen für verschiedene Farben und ihre photoxylographische Verwerthung zum Uebereinanderdrucken auf derselben Abbildungsfläche könnte den Holzdruck auf diesem Felde zur Geltung bringen.

Berlin, den 27. April 1896.

Digitized by Google

12. *Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. A. Oberbeck: „Ueber den Verlauf der electrischen Schwingungen bei den Tesla'schen Versuchen"; von Ad. Blümcke.*

In seiner Abhandlung über den Verlauf der electrischen Schwingungen bei den Tesla'schen Versuchen[1]) gelangt Hr. Oberbeck bei der Integration der Gleichungen

$$(2)\quad \begin{cases} p_1 c_1 \dfrac{d^2 V_1}{d t^2} + w_1 c_1 \dfrac{d V_1}{d t} + V_1 + q c_2 \dfrac{d^2 V_2}{d t^2} = 0, \\ p_2 c_2 \dfrac{d^2 V_2}{d t^2} + w_2 c_2 \dfrac{d V_2}{d t} + V_2 + q c_1 \dfrac{d^2 V_1}{d t^2} = 0 \end{cases}$$

zu der Gleichung vierten Grades

$$(5)\quad \begin{cases} \lambda^4 + \lambda^3 \dfrac{w_1 p_2 + w_2 p_1}{p_1 p_2 - q^2} + \lambda^2 \dfrac{p_1 c_1 + p_2 c_2 + w_1 w_2 c_1 c_2}{c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2)} \\ \quad + \lambda \dfrac{w_1 c_1 + w_2 c_2}{c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2)} + \dfrac{1}{c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2)} = 0. \end{cases}$$

(Beiläufig bemerkt kommt man zu dieser Gleichung auch, wenn man aus den beiden Differentialgleichungen entweder V_1 oder V_2 eliminirt und zwar erhält man dabei für V_1 dieselbe lineare Differentialgleichung vierter Ordnung wie für V_2.)

Hr. Oberbeck bestimmt nun die Wurzeln der Gleichung (5) unter der Annahme, dass $w_1 = w_2 = 0$ ist.

Ich möchte mir nun die Bemerkung erlauben, dass man das auch noch in einfacher Weise für den Fall kann, wenn $w_1 c_1 = w_2 c_2$ ist.

Schreibt man nämlich die Gleichung in der Form

$$\frac{1}{\lambda^4} + \frac{1}{\lambda^3}(w_1 c_1 + w_2 c_2) + \frac{1}{\lambda^2}(p_1 c_1 + p_2 c_2 + w_1 w_2 c_1 c_2)$$
$$+ \frac{1}{\lambda} c_1 c_2 (p_1 w_2 + p_2 w_1) + c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2) = 0,$$

so kann man sich leicht überzeugen, dass die linke Seite sich folgendermaassen darstellen lässt:

---

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 55. p. 623. 1895.

Digitized by Google

$$\left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda}\, w_1 c_1 + p_1 c_1 - q\sqrt{c_1 c_2}\right)\cdot\left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda}\, w_2 c_2 + p_2 c_2 + q\sqrt{c_1 c_2}\right)$$
$$- \frac{1}{\lambda}\, q\sqrt{c_1 c_2}\,(w_1 c_1 - w_2 c_2) - q\sqrt{c_1 c_2}\,(p_1 c_1 - p_2 c_2) = 0.$$

Setzt man nun

$$w_1 c_1 = w_2 c_2 = w c$$

und

$$\frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda}\, w c = \varphi\,,$$

so folgt

$$(\varphi + p_1 c_1 - q\sqrt{c_1 c_2})(\varphi + p_2 c_2 + q\sqrt{c_1 c_2}) - q\sqrt{c_1 c_2}(p_1 c_1 - p_2 c_2) = 0$$

oder

$$\varphi^2 + \varphi\,(p_1 c_1 + p_2 c_2) + c_1 c_2\,(p_1 p_2 - q^2) = 0\,,$$

woraus

$$\varphi = \frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda}\, w c = \frac{-(p_1 c_1 + p_2 c_2) \pm \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 q^2 c_1 c_2}}{2}$$

und

$$\lambda = \frac{-wc \mp \sqrt{-2\{p_1 c_1 + p_2 c_2 \mp \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 q^2 c_1 c_2}\} + w^2 c^2}}{p_1 c_1 + p_2 c_2 \mp \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 q^2 c_1 c_2}}\,.$$

Setzt man nun

$$\lambda_1 = -\alpha' + i\beta', \qquad \lambda_2 = -\alpha' - i\beta',$$
$$\lambda_3 = -\gamma' + i\eta', \qquad \lambda_4 = -\gamma' - i\eta',$$

so sieht man sofort, dass β' und η' bei Vernachlässigung von $w^2 c^2$ in die von Hrn. Oberbeck erhaltenen Werthe von β und η übergehen; ferner ist

$$\alpha' = \frac{wc\,(p_1 c_1 + p_2 c_2 - \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 c_1 c_2 q^2})}{4 c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2)}\,,$$

$$\gamma' = \frac{wc\,(p_1 c_1 + p_2 c_2 + \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 c_1 c_2 q^2})}{4 c_1 c_2 (p_1 p_2 - q^2)}\,.$$

Für die Dämpfungsfactoren leitet Hr. Oberbeck folgende Näherungswerthe ab:

$$(23)\quad \begin{cases} \alpha = \dfrac{w_1\{p_2(R + D) - 2 q^2 c_1\} + w_2\{p_1(R - D) - 2 q^2 c_2\}}{4 R (p_1 p_2 - q^2)}\,, \\ \gamma = \dfrac{w_1\{p_2(R - D) + 2 q^2 c_1\} + w_2\{p_1(R + D) + 2 q^2 c_2\}}{4 R (p_1 p_2 - q^2)}\,, \end{cases}$$

wo

$$R = \sqrt{(p_1 c_1 - p_2 c_2)^2 + 4 c_1 c_2 q^2},$$
$$D = p_1 c_1 - p_2 c_2\,;$$

merkwürdigerweise gehen für $w_1 c_1 = w_2 c_2$ diese Werthe von α und γ in die obenstehenden für α' und γ' über.

Digitized by Google

Im Falle der Resonanz, also wenn $p_1 c_1 = p_2 c_2$ ist, erhält man für

$$\alpha' = \frac{w\,c}{2\,(p_1 c_1 + q\sqrt{c_1 c_2})}\,, \qquad \gamma' = \frac{w\,c}{2\,(p_1 c_1 - q\sqrt{c_1 c_2})}\,,$$

während die Näherungswerthe des Hrn. Oberbeck sich auf folgende Form bringen lassen:

$$\alpha = \frac{\frac{w_1 c_1 + w_2 c_2}{2}}{2\,(p_1 c_1 + q\sqrt{c_1 c_2})}\,, \qquad \gamma = \frac{\frac{w_1 c_1 + w_2 c_2}{2}}{2\,(p_1 c_1 - q\sqrt{c_1 c_2})}\,.$$

Daraus folgt:

Wenn $w_1 c_1$ und $w_2 c_2$ nicht einander gleich sind, so erhält man im Falle der Resonanz angenähert richtige Werthe für die Dämpfungsfactoren, wenn man annimmt, dass in beiden Wickelungen des Transformators die Producte aus Capacität und Widerstand gleich gross und zwar gleich dem arithmetischen Mittel aus $w_1 c_1$ und $w_2 c_2$ sind.

Nürnberg, den 22. März 1896.

Digitized by Google

13. *Notiz über den Betrieb der Inductorien und Stimmgabeln von Gleichstromcentralen; von Peter Lebedew.*

Bei dem Gebrauche der Accumulatoren in einem physikalischen Laboratorium, wo die einzelnen Elemente sehr verschieden beansprucht werden und zum Zwecke der Ladung transportirt werden müssen, machen sich alle hiermit verbundenen Nachtheile besonders geltend; es ist deshalb immer vortheilhaft, die Apparate, für welche die im Leitungsnetze vorkommenden geringen Spannungsschwankungen keine wesentliche Rolle spielen, direct an die Centrale anzuschliessen.

(+) (−) S w_1 w_2 u

Für Apparate, welche mit Unterbrechern arbeiten (Inductorien, Stimmgabeln) ist die acceptirte Gleichstromspannung von 100 bis 110 Volts zu hoch — ist der Strom nicht sehr gering, so entsteht an der Unterbrechungsstelle ein Voltabogen. Durch Abzweigen von einem passenden Widerstande kann jede gewünschte Spannung hergestellt werden: in der Figur bedeuten (+) und (−) die Polklemmen, $(w_1 + w_2)$ den Starkstromrheostaten, S den Schlüssel und u den zu betreibenden Apparat.

Versuche ergaben, dass bei 105 Volts Gleichstrom:

a) für ein mittelgrosses Inductorium mit einem Foucault'schen Unterbrecher (Funkenlänge $l = 15$ cm) $w_1 = 5$ Ohm, $w_2 = 2$ Ohm genommen werden können;

b) für ein kleines Inductorium mit Desprezunterbrecher (Funkenlänge $l = 2$ cm) $w_1 = 16$ Ohm, $w_2 = 4$ Ohm.

c) für eine Stimmgabel mit Platincontact konnten an Stelle des Widerstands w_1 drei 16 kerzige Glühlampen genommen werden; der Widerstand $w_2 =$ ca. 5 Ohm wurde aus einem dünnen ($d = 0{,}1$ mm) Neusilberdraht hergestellt.

Einen principiellen Nachtheil hat die angewandte Methode: für dieselbe mittlere Stromstärke im Apparate ist die Spannung an der Unterbrechungsstelle grösser als bei der

Digitized by Google

Anwendung von Accumulatoren. Diesem, auf keine praktischen Unzuträglichkeiten stossenden Nachtheile, stehen folgende Vorzüge gegenüber:

1. Der Starkstromrheostat ist immer gebrauchsfähig.

2. Er ist handlich, sauber, leicht transportabel und lässt eine Regulirung in weiten Grenzen zu.

3. Wenn er nicht gebraucht wird, so bedarf er auch keiner Wartung.

4. Nicht nur die Anschaffungskosten, sondern namentlich die des *Betriebes* stellen sich **wesentlich** *niedriger* als bei Accumulatoren heraus.

Wenn die geschilderte Methode auch sehr einfach und selbstverständlich ist, glaubte ich doch auf sie hier kurz hindeuten zu sollen, weil eine Reihe von Untersuchungen mich von ihrer Brauchbarkeit überzeugt hat.

Moskau, Physik. Lab. d. Univ., im März 1896.

Digitized by Google

14. *Notiz, betreffend die Natur der Röntgen'schen X-Strahlen; von E. Ketteler.*

Schon beim ersten Bekanntwerden der X-Strahlen hier in Münster habe ich mich in einer mündlichen Unterhaltung mit Hrn. Hittorf gegen die Longitudinalität dieser Strahlen in folgender Weise ausgesprochen.

Dass dieselben nicht sehr merklich gespiegelt und gebrochen werden, scheint darauf hinzudeuten, dass es Strahlen kürzester Wellenlänge sind, deren Brechungsexponent dem Grenzwerthe 1 der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel (für $\lambda = 0$)[1]) schon mehr oder minder nahe liegen dürfte.

Da in einer mir heute von Hrn. Winkelmann zugegangenen Broschüre[2]) dieselbe Vermuthung jetzt auch von anderer Seite ausgesprochen ist, so gestatte ich mir, dieselbe hier öffentlich zu wiederholen.

Münster i. W., 30. März 1896.

---

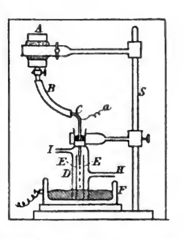
1) Ketteler-Helmholtz, Wied. Ann. **48.** p. 389. 1893; **49.** p. 524. 1893 und **53.** p. 830. 1894.

2) Winkelmann, Ueber einige Eigenschaften der X-Strahlen. Jena 1896. p. 6 Anm.

Digitized by Google

15. *Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. Christiansen über den Ursprung der Berührungselectricität; von K. Wesendonck.*

Hr. Christiansen[1]) hat bemerkenswerthe Versuche mitgetheilt, durch welche er den endgültigen Beweis führen zu können hofft, dass die von Volta entdeckte Berührungselectricität durch die Gegenwart von Sauerstoff bedingt werde. Andere Gase könnten eventuell ähnlich wirken, in der Atmosphäre sei aber allein Sauerstoff wirksam. Weiterhin[2]) spricht sich Verf. allerdings weniger bestimmt aus, es heisst dort, nach alledem sei man gezwungen anzunehmen, dass die Potentialdifferenz zwischen Amalgamen und reinem Quecksilber durch Sauerstoff hervorgebracht werde, *oder wenigstens werden könne.* In der That scheint mir die letzte Beschränkung geboten aus einigen Gründen, die man mir in dem Folgenden auseinander zu setzen gestatten möge. Der Zweck dieser Bemerkungen wäre erfüllt, wenn sie Hrn. Christiansen zu einer näheren Aussprache veranlassten, die um so wünschenswerther erscheint, als bei der Knappheit seiner Darstellung Missverständnisse vielleicht nicht ganz ausgeschlossen sind.



Hr. Christiansen lässt Quecksilber oder Amalgame aus einem Gefäss A (nebenstehender Figur[3]) zwischen zwei leitenden Platten E einer ausgezogenen Glasröhre entströmen, und in eine abgeleitete eiserne Wanne F tropfen. Ein Quadrantelectrometer steht durch den Draht a mit der den Strahl bildenden Flüssigkeit, und andererseits mit F in Verbindung; der entstehende Ausschlag soll alsdann den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und den Platten E messen. Nun erzeugt aber hierbei jeder Tropfen, der auf das Quecksilber in F fällt, bez. die

1) Christiansen, Wied. Ann. **56.** p. 644—660. 1895; **57.** p. 682 bis 693. 1896.

2) l. c. p. 659.

3) Figur ist aus Bd. 56 p. 645 hier reproducirt.

Digitized by Google

Platten E trifft, sogenannte Wasserfallelectricität und es nimmt die Atmosphäre eine Ladung an, welche die beobachtete Electrometerablenkung mitbedingen dürfte, sodass es fraglich erscheint, ob die beobachteten Werthe wirklich rein die Potentialdifferenzen Platte—strahlbildende Flüssigkeit darstellen. Quecksilber ist nach Hrn. Lenard's[1]) Angaben besonders stark wirksam, die Grösse der Ladungen erscheint von der Natur der umgebenden Atmosphäre wie von der relativen Geschwindigkeit[2]) der Tropfen gegen diese abhängig. Dass ein Wassertropfcollector die umgebende Luft electrisiren kann, haben Maclean und Goto schon 1890 gefunden, es erscheint daher der specielle Nachweis, dass bei Hrn. Christiansen's Versuchen die Wasserfallelectricität keine Rolle spielt, wohl dringend wünschenswerth.

Sieht man zunächst hiervon ab, so stellt nach meiner Meinung der Electrometerausschlag folgende Grösse dar. Es bezeichne M das Metall, aus dem die Quadranten gefertigt, E die Substanz der Platten E, J das diese umgebende Gas, G die austropfende Flüssigkeit, S den Strahl, A das Potential von dem Behälter F, dann hat der eine Quadrant das Potential

$$A + \mathrm{Fe} \,|\, M (\mathrm{Fe} = \text{Eisen}),$$

der andere

$$A + \mathrm{Fe} \,|\, E + E \,|\, J + J \,|\, S^{3)} + G \,|\, M.$$

Die Differenz beträgt also:

$$- \mathrm{Fe} \,|\, M + \mathrm{Fe} \,|\, E + E \,|\, J + J \,|\, S + G \,|\, M$$

oder

$$= M \,|\, E + E \,|\, J + J \,|\, S + G \,|\, M$$

und wenn G ein Leiter erster Klasse:

$$\text{(a)} \qquad = G \,|\, E + E \,|\, J + J \,|\, S$$

Diese Grösse hat Hr. Christiansen[4]) bei den angegebenen Beobachtungen bestimmt, was nach einer gelegentlichen Bemerkung[5]) wohl auch seinen eigenen Anschauungen entspricht.

1) Lenard, Wied. Ann. **46.** p. 628. 1892.

2) Vgl. Usener Beibl. **20.** p. 206.

3) Ich setze hier $J|S$ und nicht $J|G$, da man nicht wissen kann ob $J|G$ bei kurzer Strahldauer sich ganz auszubilden vermag.

4) l. c. p. 647, Tab. I und p. 648, Tab. II.

5) l. c. p. 651.

Digitized by Google

Bilden sich an den Plattenelectroden Oberflächenschichten, so ist deren eventuelle Wirkung natürlich auch noch zu berücksichtigen. Nun findet sich [1]), dass bei Amalgamstrahlen die Potentialdifferenz sowohl mit dem Gehalt des Hg an Metall, wie mit dem Rohrdurchmesser und der Dauer des Strahles wächst, während bei reinem Hg solche bestimmte Beziehungen sich nicht zeigen. [2]) Dies wird erklärt durch eine chemische Einwirkung, speciell Oxydation der Oberfläche des Amalgamstrahles, welche mit der Länge von dessen Dauer fortschreitet. In einer sauerstofffreien Atmosphäre sollte alsdann zwischen Amalgamen und reinem Quecksilber eine Potentialdifferenz nicht mehr auftreten, wofür in der That die Tabellen VII, VIII und IX [3]) sprechen. Nun ist es wohl nach keiner Theorie auffallend, wenn eine allmählich eintretende chemische Einwirkung mit entsprechenden electromotorischen Erregungen verbunden ist, die Bildung von Oberflächenschichten des Strahles, wie der Platten E muss ja schon eine Veränderung des Contactpotentiales zur Folge haben, auch ist ein electromotorischer Einfluss von Gasen nach der Contacttheorie keineswegs ausgeschlossen. [4]) Nach Obigem gibt nun ein Quecksilber- bez. Amalgamstrahl Potentialdifferenzen, die folgenden Werthen entsprechen:

$$\mathrm{Hg} \,|\, E + E \,|\, J + J \,|\, S_1 \;{}^{5)} = D_1$$
$$\mathrm{Am} \,|\, E + E \,|\, J + J \,|\, S_2 \quad = D_2$$

also

$$D_1 - D_2 = d = \mathrm{Hg} \,|\, \mathrm{Am} + J \,|\, S_1 - J \,|\, S_2 .$$

Diese Differenz, welche in Wasserstoff und Stickstoff nahe verschwindet, erlaubt aber noch keinen directen Schluss auf die Grösse Hg | Am, wegen der Unbestimmtheit der Differenz $J \,|\, S_1 - J \,|\, S_2$. $d = 0$ ergiebt eventuell

$$\mathrm{Hg} \,|\, \mathrm{Am} + \mathrm{Am} \,|\, J + J \,|\, \mathrm{Hg} = 0,$$

d. h. für ein indifferentes Gas gilt das Spannungsgesetz, während dies für ein chemisch wirksames Gas nicht mehr der Fall.

---

1) l. c. p. 653.
2) l. c. p. 651.
3) l. c. p. 654 u. 655.
4) Vgl. Schultze-Berge, Wied. Ann. 12. p. 293. 1881.
5) S_1 bezeichnet den Quecksilber-, S_2 den Amalgamstrahl.

Digitized by Google

Es soll nicht bestritten werden, dass Hrn. Christiansen's Ansicht über die Rolle des Sauerstoffs vieles für sich hat, aber als definitiv dürften die vorliegenden Versuche wohl nicht anzusehen sein. Die Grösse $e = V_L - V_H$ [1]), die Differenz der Potentiale für ein und denselben Amalgamstrahl in Luft und Wasserstoff. wird als Potentialdifferenz zwischen Zinkamalgam und reinem Quecksilber aufgefasst, nach unseren Betrachtungen wäre sie aber

$$= E \mid L - E \mid H + L \mid S - H \mid S$$

eventuell

$$= E \mid L - E \mid H + L \mid \mathrm{Am} - H \mid \mathrm{Am}.$$

Vielleicht gelingt es einmal einen Strahl von so kurzer Dauer herzustellen, dass eine merkliche electromotorische Wirkung mit den umgebenden Medium sich nicht ausbilden kann, also auch keine Wasserfallelectricität entstünde. Liesse man dann einen Quecksilber- und einen Amalgamstrahl durch Hüllen aus demselben Stoffe M gefertigt und auf demselben Potential A befindlich abtropfen, so erlangten die Strahlelectroden beide dasselbe Potential $A + M \mid J$. Bliebe jetzt ein Ausschlag am Electrometer aus, so würde das dann allerdings anzeigen, dass Amalgam | Quadrant und Hg | Quadrant gleich sind, also Am | Hg = 0. Eine Realisirung derartiger Versuche ist mir bis jetzt nicht bekannt.

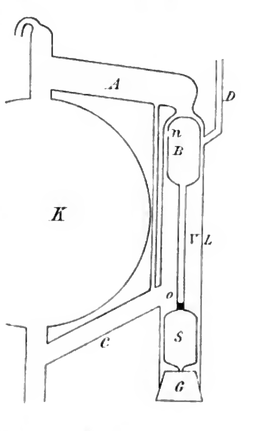
Berlin, den 23. April 1896.

1) l. c. p. 654.

Digitized by Google

16. *Einrichtung an der hahnlosen Quecksilberluftpumpe; von F. Neesen.*

Bei der hahnlosen Luftpumpe liegt ein Uebelstand, welcher allerdings erst bei hohen Verdünnungsgraden fühlbar wird, darin, dass der Recipient nur während einer kurzen Zeit mit der luftleeren Quecksilberkugel in Verbindung steht, sodass, weil die Luft bei den geringen Ueberdrucken eine merkliche Zeit zum Ueberströmen nöthig hat, der leere Raum nicht ganz ausgenutzt wird.



Diesem Uebelstande wird durch folgende Einrichtung abgeholfen.

An dem Seitenrohre *L* zur Quecksilberkugel ordne ich ein Ventil *SVB* an, welches durch den Auftrieb des Theiles *S* in Quecksilber hochgedrückt das Rohr *A* gegen das zum Recipienten führende Rohr *D* abschliesst. *L* ist am unteren Ende mit einem Gummistopfen verschlossen. In dem, wie *S*, hohlen Theile *VB* des Ventils sind 2 Oeffnungen, eine kleinere *o* und eine grössere *n*.

Da durch das hochgedrückte Ventil *A* von *D* abgeschlossen ist, kann die von dem in der Kugel *K* aufsteigendem Quecksilber verdrängte Luft nicht nach *D* und dem Recipienten zurück, sondern tritt in der gebräuchlichen Weise aus. Bei diesem Aufsteigen des Quecksilbers füllt sich der Innenraum *VB* des Ventiles hauptsächlich durch Oeffnung *n*. Das in *VB* eingelaufene Quecksilber drückt durch seine Schwere beim Zurückfallen des Quecksilbers aus *K* heraus das Ventil nieder; wodurch die Verbindung zwischen *D* und *A* hergestellt, somit ein Ueberströmen der Luft aus dem Recipienten nach *K* während der ganzen Zeit des Sinkens des Quecksilbers ermöglicht

Digitized by Google

wird. Da sich der Raum *VB* langsam durch die enge Oeffnung *o* entleert, so erhält schliesslich der Auftrieb von *S* das Uebergewicht und drückt das Ventil hoch, damit *A* gegen *D* abschliessend. Um diesen Abschluss gerade vor dem Wiederbeginn des Aufsteigens des Quecksilbers in *K* zu bewirken, kann sowohl die Ausflussöffnung *o*, wie auch namentlich der Raum *S* durch stärkeres oder geringeres Einfüllen von Quecksilber regulirt werden. Die bei *S* gezeichnete Oeffnung wird nach Regulirung verschlossen.

Anfänglich, wenn die Verdünnung noch nicht vorgeschritten ist, wird das Ventil *SVB* durch die oberhalb *B* zusammengedrückte Luft etwas hinuntergepresst, sodass wenige Luftblasen nach *D* zurücktreten. Doch hört dieses nach 2—3 Kolbenzügen auf. Wenn auch der trockene Ventilschliff gegen grössere Drucküberschüsse nicht dicht hält, so drängt doch bei den minimalen Druckunterschieden in der kurzen Zeit des Aufsteigens von Quecksilber in *K* durch die engen Ritzen des Schliffes keine Luft von *A* nach *D* über, wovon man sich leicht dadurch überzeugen kann, dass in einer an der Pumpe sitzenden Geissler'schen Röhre die Lichterscheinung beim Aufsteigen des Quecksilbers keine Aenderung erfährt. [1])

1) Diese Ventileinrichtung wird vom Glasbläser Niehls, Berlin N, Schönhauserallee 168a geliefert.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1896. ANNALEN № 7.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 58.

1. *Polarisirte Fluorescenz; ein Beitrag zur kinetischen Theorie der festen Körper; von L. Sohncke.*

(Aus den Sitzungsber. d. math.-physik. Klasse d. k. bayer. Akad. d. Wiss. Bd. XXVI. 1896. Heft I.)

§ 1. Einleitung.

Die kinetische Theorie, ursprünglich für den Gaszustand aufgestellt, aber von Clausius[1]) sogleich auf den flüssigen Zustand ausgedehnt, hat für letzteren, wie Hr. Chr. Wiener[2]) schon vor langer Zeit entwickelt hat, einen beinahe augenscheinlichen Beweis in den Brown'schen Molekularbewegungen gefunden. Man kann nun unmöglich nur den gasigen und flüssigen Zustand kinetisch auffassen, sondern muss, wie es schon Clausius that, auch in den festen Körpern die Theilchen für bewegt erklären. Natürlich können hier im allgemeinen nicht beliebig fortschreitende Bewegungen auftreten, sondern die Theilchen werden — bei constanter Temperatur — nur in Schwingungen oder irgendwie gearteten Umlaufsbewegungen um feste Mittellagen begriffen sein. Ich war nun schon seit längerer Zeit bemüht, Thatsachen aufzufinden, welche geeignet erscheinen, unsere Vorstellungen über die Bewegungsvorgänge der Theilchen der festen Körper zu klären und bestimmter zu gestalten.

1) Clausius, Pogg. Ann. **100.** 353. 1857.
2) Chr. Wiener, Pogg. Ann. **118.** p. 79. 1863.

Digitized by Google

Weil die Molekularbewegungen nothwendiger Weise im engsten Zusammenhange mit den Wärmeerscheinungen stehen, so kann man hoffen, auf Grund der letzteren einen tieferen Blick in die molekularen Bewegungsvorgänge zu thun. Während ich diesen Gedanken bei anderer Gelegenheit weiter zu verfolgen gedenke, schlage ich in vorliegender Abhandlung einen ganz anderen Weg zur Erreichung des vorgesteckten Zieles ein.

Sobald man das molekulare Verhalten fester Körper untersucht, muss man beachten, dass man es — abgesehen vielleicht von den festen Körpern der organischen Natur (von Holz, Knochen u. s. f.), sowie von den Colloiden — immer und überall nur mit krystallisirtem Stoff zu thun hat; denn auch die als amorph bezeichneten Gläser sind wohl nur als in besonders hohem Grade kleinkrystallinisch aufzufassen.[1]) Somit ist die Frage nach der Art der Molekularbewegungen in festen Körpern im Wesentlichen zu ersetzen durch die Frage nach diesen Vorgängen in *Krystallen.*

Dass die Molekularbewegungen im Innern eines Krystalls nicht ganz regellose sein können, sondern durch die Art, in der die Bausteine des Krystalls angeordnet sind, d. h. durch seine Structur, bedingt sein müssen, erscheint selbstverständlich. Wenn man nun irgend welche Theilchen eines Krystalls zum *Fluoresciren* bringt, d. h. wenn man sie veranlasst, Schwingungen auszusenden, so ist dies nur dadurch möglich, dass die Theilchen zuvor selber in Schwingungen versetzt seien; und die Untersuchung des ausgesendeten Fluorescenslichtes wird gewisse Rückschlüsse auf die Schwingungsvorgänge der fluorescirenden Theilchen selber gestatten. Allerdings bleibt es hierbei ganz unentschieden, welche Gebilde es sind, die da fluorescirend schwingen: ob Atome, bez. Atomcomplexe, oder nur etwa an den Atomen haftende electrische Ladungen.

Auf welche Art immer ein Ort im Krystall zu einer Lichtquelle gemacht sein mag, jedenfalls muss die von dort aus stattfindende Lichtausbreitung — da sie durch das krystallisirte Medium hindurch vor sich geht — die gewöhnlichen Gesetze der Lichtbewegung in Krystallen befolgen; also muss in allen Krystallen, die nicht dem regulären System angehören, Doppel-

1) W. Voigt, Abh. d. k. Ges. d. Wiss. z. Göttingen. **34.** p. 48. 1887; Wied. Ann. **38.** p. 574. 1889.

Digitized by Google

brechung eintreten, so dass nach jeder Richtung zwei senkrecht aufeinander polarisirte Strahlen vom Erregungscentrum ausgehen. Ist nun der Krystall nicht gerade ein dichroitischer, d. h. ein solcher, welcher die beiden Strahlen merklich verschieden absorbirt, so werden beide nach senkrechtem Austritt aus einer Krystallfläche noch dasselbe Intensitätsverhältniss haben, welches ihnen von vornherein innewohnte. *Wenn sich daher jetzt ein Strahl dem anderen an Intensität überlegen zeigt, so schliesst man mit Nothwendigkeit auf eine anfängliche Verschiedenheit der Intensität beider senkrecht zu einander schwingenden Strahlen und somit auf ganz bestimmte Schwingungsbewegungen der fluorescirenden Theilchen.*

Man darf vermuthen, dass im Krystall, zumal wenn er irgend wie von Licht getroffen wird, ähnliche Bewegungen *dauernd* vor sich gehen, im Allgemeinen freilich nicht mit hinreichender Stärke, um sich dem Auge durch Fluorescenz zu verrathen, ausser eben bei geeigneter Bestrahlung. Aber selbst wenn diese Vermuthung nicht zuträfe, so werden auf dem angegebenen Wege doch jedenfalls diejenigen Richtungen im Krystall aufgefunden, nach welchen hin jene Licht-aussendenden Schwingungen vorzugsweise sich vollziehen können.

Derartige Beobachtungen bilden den Inhalt des Folgenden:

Die hier behandelte Erscheinung ist in vereinzelten Fällen schon früher beobachtet; ihr Entdecker Grailich[1]), der sie an fünf verschiedenen Platincyandoppelsalzen gesehen hat und als „Doppelfluorescenz" bezeichnet, entwickelt sehr klare Vorstellungen über dieselbe. „Merkwürdig ist die Thatsache, dass ein Dichroismus des Fluorescenzlichtes beobachtet wird, der mit dem Dichroismus des Krystallkörpers bezüglich durchgegelassenen Lichts in keiner Beziehung zu stehen scheint. Vielleicht ist Dichroismus hier nicht der rechte Ausdruck, da es sich *mehr um Unterschiede in der Intensität, als in der Farbe des Lichts* handelt. Das Licht der Fluorescenz des Calciumplatincyanürs vibrirt senkrecht zur Längenaxe des herrschenden Prisma intensiver, obschon Calciumplatincyanür smaragdgrünes Licht durchlässt, es mag || oder ⊥ zur Längenaxe vibriren." ... „In allen diesen Fällen zeigen die eigentlichen

1) Grailich, Krystallograph.-optische Untersuchungen. Wien. p. 64 u. 67. 1858.

Digitized by Google

Körperfarben, die man im durchgelassenen Lichte beobachtet, durchaus kein Analogon. Die krystallische Absorption ist in keinem bestimmbaren Zusammenhange mit der krystallischen Fluorescenz.“ .... „Die Elasticität innerhalb des Moleküls muss eine andere sein als ausserhalb desselben im Krystallganzen. Für die fluorescirenden Moleküle verhält sich der übrige Krystall nur als durchsichtiges Medium. Die Doppelfluorescenz ist Molekulardichroismus, Molekularabsorption, im Gegensatz zum gewöhnlichen Dichroismus der Krystalle.“

Für Magnesiumplatincyanür beschrieb v. Lommel die dichroitische Fluorescenz zuerst.[1]) Im gleichen Jahre fand Maskelyne[2]) Polarisation des durch Kathodenstrahlen erregten Fluorescenzlichtes von Smaragd, Saphir, Zinnstein und Hyacinth, und zog aus seinen Beobachtungen, freilich mit allem Vorbehalt, den Schluss, dass immer jene Strahlen erzeugt werden, deren Vibrationsrichtung der Richtung maximaler optischer Elasticität im Krystalle entspreche. — Dies ist, soviel mir bekannt, das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial. Es ist sehr spärlich, trotzdem dass die Erscheinung ungemein verbreitet sein muss. Nämlich *ich halte*, auf Grund der obigen Erwägungen, ***die polarisirte Fluorescenz für eine Eigenschaft, die allen mit Fluorescenz begabten doppelbrechenden Krystallen zukommt***, sodass ihr Fehlen eine Ausnahme wäre, die erst eine eigene Erklärung erfordern würde.[3]) Um diese meine Auffassung zu beweisen, erscheint es vor allem nothwendig, die

1) v. Lommel, Wied. Ann. **8.** p. 634. 1879.

2) Anhang zu einer Abhandlung von Crookes. Proc. Roy. Soc. London. **28.** p. 477. 1879.

3) Eine ganz andere Auffassung hat E. Wiedemann bezüglich der dichroitischen Fluorescenz entwickelt, welche die Platincyandoppelsalze unter der Wirkung der Kathodenstrahlen zeigen (Wied. Ann. **9.** p. 158. 1880). Er führt dieselbe darauf zurück, dass die oberflächliche Schicht eine Entwässerung erfährt, dass die tiefer liegenden, unentwässert gebliebenen Theile noch fluoresciren, und dass letzteres Licht, die Oberflächenschicht durchdringend, in 2 senkrecht polarisirte Componenten zerlegt werde, die verschiedene Absorption erleiden. Während diese Deutung auf die 4 von Maskelyne studirten Substanzen offenbar keine directe Anwendung findet, will sie sich auch mit der von Grailich hervorgehobenen gänzlichen Unabhängigkeit zwischen „Doppelfluorescenz“ und Dichroismus des Krystalls für durchgelassenes Licht nicht recht in Einklang bringen lassen.

Digitized by Google

polarisirte Fluorescenz womöglich an gänzlich wasserhellen und daher von Dichroismus freien Krystallen nachzuweisen; nämlich „starken Pleochroismus können nur stark absorbirende, d. i. lebhaft gefärbte Krystalle zeigen".[1])

Die sehr einfache Versuchsanordnung bestand darin, paralleles Licht (der Sonne oder der electrischen Lampe) durch eine Linse von 27 cm Brennweite und 5 cm Durchmesser (es war eine Bergkrystalllinse) in ein schwach conisches Strahlenbündel umzugestalten und so in den Krystall eintreten zu lassen. Immer, ausser bei der Untersuchung des Kalkspaths, war ein violettes Glas vor die Linse geschaltet. Dasselbe lässt das ganze Blau und Violett, von etwa $\lambda = 0{,}525\,\mu$ an, d. h. von E bis über H hinaus, — mit nur einem schmalen Absorptionsstreifen jenseits H — hindurch, ferner noch den kleinen Theil des Roth, der die Linien A und B enthält (0,780 bis 0,680 μ), und einen schmalen Streifen im Anfang des Gelbgrün, von 0,576 bis 0,551 μ. Der im Krystall durch Fluorescenz sich abzeichnende Strahlenweg wurde von der Seite her durch ein Nicol'sches Prisma, nöthigenfalls mit Lupe, beobachtet. In vielen Versuchen war das Licht dicht vor seinem Eintritt in den Krystall bereits durch ein Nicol'sches Prisma hindurchgeschickt.

In der That lieferten alle überhaupt fluorescirenden doppelbrechenden Krystalle Fluorescenzlicht, welches, sei es theilweise, sei es vollständig, polarisirt war, wie im Folgenden näher dargelegt wird. Es scheint übrigens, — wie hier beiläufig bemerkt sei, — als wenn eine fluorescirende krystallisirte Substanz die Eigenschaft der Fluorescenz nicht nothwendig vermöge ihrer charakteristischen chemischen Zusammensetzung besitzt, sondern oft nur vermöge minimaler fremder Beimengungen. Nur so scheint es mir verständlich, dass z. B. mehrere von mir untersuchte völlig wasserhelle Rhomboeder Isländischen Doppelspaths starke Fluorescenz zeigten, während eine ebenso helle Kalkspathsäule aus Egremont in Cumberland nicht die geringste Spur davon erkennen liess; ferner dass ein sehr klarer, schwach gelblicher sibirischer Topas gar nicht fluorescirte, während zwei andere, mindestens ebenso klare Topase von der Uralga bei Nertschinsk lebhaft fluorescirten,

1) Groth, Physikalische Krystallographie. Dritte Auflage. Leipzig. p. 153. 1895.

Digitized by Google

jedoch der eine stärker als der andere, und zwar an gewissen Stellen des Innern besonders stark. Auch die nachher zu erwähnende merkwürdige Verschiedenheit der Fluorescenz zweier Aquamarine findet wohl in der verschiedenen Qualität der die Fluorescenz bedingenden Beimengungen ihre Erklärung.

Keine Spur von Fluorescenz bei der Bestrahlung mit dem durch das violette Glas gegangenen Licht der electrischen Lampe zeigten die von mir untersuchten Krystalle folgender Substanzen: Alaun, Sylvin, Chlorsaures Natrium, Dolomit, Natronsalpeter, Saphir, Phenakit, Gyps, Kupfersulfat. Indessen ist es mir doch gelungen, für jedes Krystallsystem einen oder einige deutlich fluorescirende Repräsentanten zu finden; freilich sind einige davon nicht so frei von Dichroismus, als wünschenswerth gewesen wäre. Sie werden in zwei Abschnitten vorgeführt; im ersten die optisch-einaxigen Krystalle Kalkspath, Apatit, Beryll, Vesuvian, Hornblei; im zweiten die optisch-zweiaxigen Topas, Arragonit, Weissbleierz, Zucker, Cyanit. Bei der Beschaffung des zum Theil sehr kostbaren Untersuchungsmaterials, sowie bei der Zurichtung desselben, stand mir Hr. Prof. Dr. Groth stets aufs liebenswürdigste mit Rath und That bei; ohne seine unermüdliche und stets bereite Unterstützung würde mir die Ausführung der vorliegenden Untersuchung überhaupt nicht möglich gewesen sein.

§ 2. Vergleichung mit den Erscheinungen trüber Medien.

Der Durchgang eines Strahls durch einen fluorescirenden Krystall bietet eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Durchgange durch ein trübes Medium; es ist daher wichtig, beide Erscheinungen bestimmt zu unterscheiden.

a) *Flüssigkeiten.* Wenn ein durch eine Sammellinse concentrirtes weisses Strahlenbündel (von Sonnen- oder electrischem Licht) durch Wasser hindurchgeht, das z. B. durch Vermischung mit einer kleinen Menge alkoholischer Mastixlösung wenig *getrübt* ist, so erscheint der Strahlenweg in diesem Wasser bekanntlich bläulich-weiss oder, bei sehr geringer Trübung, rein blau, und *jeder von diesem Strahlenweg senkrecht ausgesandte Strahl ist polarisirt, sodass seine Polarisationsebene den Strahlenweg in sich enthält.*[1]) Bei Anwendung

1) A. Lallemand, Comptes rendus **69.** p. 189, 282, 917. 1869.

Digitized by Google

violetten Lichts sind die vom Strahlenweg senkrecht ausgehenden Strahlen ebenso polarisirt wie bei Anwendung weissen Lichts. Ersetzt man aber das trübe Medium durch eine *fluorescirende* Flüssigkeit (z. B. Fluoresceïnlösung oder Petroleum), so sendet der fluorescirende Strahlenweg *fast vollkommen unpolarisirtes Licht* aus.

Bei Drehung eines Nicol'schen Prismas vor dem Auge erscheint der Strahlenweg höchstens eine Spur weisslicher, sobald die Polarisationsebene des Nicol den Strahlenweg in sich enthält, während bei dazu senkrechter Stellung des Nicol nur die ganz reine Fluorescenzfarbe zum Vorschein kommt. Die geringe Beimengung mehr weisslichen Lichts im ersteren Fall ist offenbar die Folge einer geringfügigen Trübung des Mediums. Bei violetter Bestrahlung sendet aber der fluorescirende Strahlenweg vollkommen unpolarisirtes Licht aus; Drehung des Nicol vor dem Auge bewirkt nicht die geringste Intensitäts- oder Farbenänderung.

Zu demselben Ergebniss führt *die Anwendung polarisirt eintretenden Lichts.* Der jetzt in einem *trüben* Medium sich abzeichnende Strahlenweg — bläulich-weiss oder violett, je nach Anwendung weissen oder violetten Lichts — schickt hauptsächlich nur in der Polarisationsebene des eintretenden Strahlenbündels Licht aus, und zwar in dieser Ebene polarisirtes; senkrecht dazu aber fast nichts. Wird der polarisirte Strahl hingegen in eine *fluorescirende* Flüssigkeit geschickt, so zeigt sich der Strahlenweg, wenn weisses Licht angewandt war, in der Polarisationsebene nur eine Spur weisslicher als senkrecht zur Polarisationsebene, in welch letzterer Richtung die reine Fluorescenzfarbe gesehen wird. — *Bei polarisirter violetter Bestrahlung sendet aber der fluorescirende Strahlenweg vollkommen unpolarisirtes Licht aus, und zwar in gleicher Stärke nach allen zu ihm senkrechten Richtungen.*

b) *Einfach brechende feste Körper.*[1]) Ich untersuchte zwei Glaswürfel; ein unpolarisirt eintretender weisser Strahl zeichnete seinen Weg in dem einen grün, in dem anderen blau fluorescirend ab. Dem Fluorescenzlicht ist in beiden Fällen ziemlich viel weissliches Licht beigemengt, und das vom Strahlen-

Tyndall, Phil. Mag. (4) **37.** 288; **38.** 156. 1869. Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. (4) **41.** p. 107, 274, 447. 1871.

1) Vgl. auch Lallemand l. c. p. 917.

Digitized by Google

weg senkrecht ausgesandte Licht ist ziemlich stark polarisirt in der den Strahlenweg enthaltenden Ebene. Stellt man die Polarisationsebene des vor das Auge gehaltenen Nicols senkrecht zum Strahlenweg, so erlischt der polarisirte weissliche Antheil, und nur das reine Fluorescenzlicht bleibt übrig. Der polarisirte Antheil ist offenbar dadurch bedingt, dass das Glas zugleich als ein wenig trübes Medium wirkt. Bei violetter Bestrahlung sendet der fluorescirende Strahlenweg vollkommen unpolarisirtes Licht aus; es zeigt die reine Fluorescenzfarbe. Schickt man polarisirtes weisses Licht in die Gläser, so sendet der Strahlenweg am meisten Licht in der Polarisationsebene des eintretenden Bündels aus, und zwar ziemlich stark in ihr polarisirtes. *Bei polarisirter violetter Bestrahlung sendet der Strahlenweg gänzlich unpolarisirtes Licht aus, und zwar von gleicher Stärke nach allen zu ihm senkrechten Richtungen.*

Ein sehr grosses wasserhelles Spaltungsstück des regulär krystallisirenden *Flussspaths*, aus der k. bayer. Staatssammlung entliehen, erschien bei gewöhnlicher Besichtigung merklich homogen. Aber beim Hineinsenden eines Strahlenbündels zeigte es sich aus zwei verschiedenen Schichten bestehend, deren eine das Verhalten eines stark trüben Mediums darbot, während sich die andere ganz frei von Trübung erwies. Denn derselbe Strahl zeichnete sich in ersterer mehr bläulich-weiss, in letzterer rein blau ab. Die trübere Partie zeigte in jeder Beziehung dasselbe Verhalten wie die beiden Glaswürfel; die gänzlich ungetrübte das Verhalten einer reinen fluorescirenden Flüssigkeit.

Das *Gesammtergebniss* ist folgendes: *Bei den der Fluorescenz fähigen flüssigen und festen einfach brechenden Stoffen, mögen letztere regulär krystallisirt oder amorph sein, senden alle Theilchen eines lediglich fluorescirenden, nicht zugleich trüben, Strahlenweges, wie er im allgemeinen durch Vorschaltung eines violetten Glases erhalten wird, völlig unpolarisirtes Licht aus.* Die bei Anwendung weissen Lichts auftretende theilweise Polarisation des vom Strahlenwege ausgesandten Lichtes, dessen Polarisationsebene den Strahlenweg in sich enthält, sowie seine weisslichere Färbung ist eine Folge der „Trübheit“ des Mediums, also einer ganz anderen, von der Fluorescenz gänzlich unabhängigen Erscheinung.

Digitized by Google

Im Folgenden wird daher, um die Erscheinungen nicht durch die aus etwa vorhandener geringer Trübheit des Mediums entspringende Polarisation zu compliciren, fast ausschliesslich violette Bestrahlung angewendet. Denn diese ruft, nach dem Vorigen, bei wenig trüben, aber fluorescenzfähigen Medien *nur Fluorescenz* hervor, ohne die für trübe Medien charakteristische Polarisation.

I. Fluorescenz optisch-einaxiger Krystalle.

§ 3. Rhomboëdrisches System. Kalkspath.

Dass der Kalkspath fluorescirt, und zwar mit ziegelrothem Lichte, wenn ein Bündel concentrirter Sonnenstrahlen hindurchgeschickt wird, hat zuerst Hr. v. Lommel beobachtet.[1]) Mit electrischem Lichte ist die Erscheinung viel weniger deutlich, daher untersuchte ich sie stets mit Sonnenlicht im Dunkelzimmer unter Weglassung des violetten Glases. Dabei ist es zur Abblendung der vielen hellen Reflexe sehr förderlich, sowohl mattschwarzes Papier als Hintergrund zu wählen, als auch den Krystall mit solchem Papier zu bedecken, welches nur durch ein mehrere Millimeter weites Loch die Beobachtung des rothen Strahlenweges gestattet.

Nachdem ich an zwei dem physikalischen Institut der technischen Hochschule gehörigen grossen wasserhellen Rhomboëdern von Isländischem Doppelspath die polarisirte Fluorescenz ganz zweifellos festgestellt hatte, — die übrigens Hr. v. Lommel ausdrücklich in Abrede stellt,[2]) — suchte ich sie unter den einfachsten Bedingungen zu beobachten. Dazu sollte der Strahl unabgelenkt eintreten und im Krystall senkrecht zur optischen Axe verlaufen. Also bedurfte ich eines Krystalls mit einer zur Axe parallelen Fläche (Säulenfläche). Als ich aber zu dem Zweck eine der k. bayer. Staatssammlung gehörige ganz klare sechsseitige Kalkspathsäule von Egremont in Cumberland untersuchte, zeigte sie überhaupt keine Spur von Fluorescenz. Erfolgreich erwies sich dagegen die Anwendung eines mir von Hrn. v. Lommel aus dem physikalischen Institut der hiesigen Universität gütigst zur Verfügung gestellten ganz klaren Rhomboëders von Isländischem Doppelspath, an welches sowohl ein

1) Wied. Ann. **21.** p. 422. 1884.

2) v. Lommel, l. c. p. 422.

Digitized by Google

Paar paralleler Flächen von der Stellung der ersten Säule (also 2 Randecken des Rhomboëders abstumpfend) angeschliffen war, als auch ein anderes Flächenpaar von der Lage der geraden Endfläche, also senkrecht zur optischen Axe. Das erste Flächenpaar fasst eine Kalkspathschicht von 43 mm Dicke, das zweite eine solche von 28 mm zwischen sich.

1. *Eintritt in die Säulenfläche.* Das Rhomboëder wird so gestellt, dass seine optische Axe vertical ist, und dass das horizontale Sonnenstrahlenbündel senkrecht in die angeschliffene Säulenfläche eintritt.

a) Man blickt zunächst senkrecht *durch die hinten oben gelegene Rhomboëderfläche*, deren Flächennormale zusammen mit dem innen verlaufenden rothen Strahlenweg eine Verticalebene bestimmt. Dreht man jetzt ein Nicol'sches Prisma vor dem Auge, so erscheint der rothe Strahlenweg bei Weitem am schwächsten, wenn die Polarisationsebene des Nicols vertical ist und somit den Strahlenweg und die optische Axe enthält, d. h. wenn sie mit dem Hauptschnitt des ins Auge gelangenden Strahls zusammenfällt. Dagegen ist der rothe Strahlenweg am hellsten,— vielleicht viermal so hell nach ganz roher Schätzung, — wenn die Polarisationsebene des Nicols zu jenem Hauptschnitt senkrecht ist. Eine Aenderung des Farbentons ist mit der Intensitätsänderung nicht verknüpft. Bei Zugrundelegung der elastischen Lichttheorie in Fresnels Fassung würde man also sagen, dass die von den fluorescirenden Theilchen in obiger Richtung zum Auge gesandte Strahlung aus *Schwingungen* besteht, *die sich vorzugsweise im Hauptschnitt vollziehen.* Dieselbe Folgerung zieht man bei Zugrundelegung der electromagnetischen Lichttheorie für die *electrischen* Schwingungen.[1]) Wegen dieser Uebereinstimmung soll im Folgenden unter „Schwingungsrichtung" immer die Richtung der electrischen Schwingungen oder die Fresnel'sche Schwingungsrichtung verstanden werden. Auf Grund der Erwägungen des § 1 schliesst man weiter, *dass die fluorescirenden Theilchen selber ebenfalls vorzugsweise in jenem Hauptschnitt schwingen.*

b) Blickt man jetzt durch eine andere der 3 oberen Rhomboëderflächen auf denselben Strahlenweg, so erscheint er am

1) J. C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism. 2. Chapt. 20. article 797. 1873.

Digitized by Google

undeutlichsten, wenn die Polarisationsebene des Nicols vertical steht, also die optische Axe (aber nicht den Strahlenweg) in sich enthält; dagegen am hellsten bei hierzu senkrechter Nicolstellung. Im letzteren Falle ist die Polarisationsebene senkrecht zum Hauptschnitt des ins Auge gelangenden Strahls; folglich schliesst man wieder, dass seine Schwingungen vorvorzugsweise im Hauptschnitt erfolgen. Also schwingen die fluorescirenden Theilchen auch vorzugsweise in diesem Hauptschnitt. Wenn somit die fluorescirenden Theilchen sowohl vorzugsweise im ersteren, als in diesem letzteren Hauptschnitt schwingen sollen, so muss ihre *Hauptschwingungsrichtung* in der geraden Linie liegen, welche beiden Hauptschnitten gemeinsam ist, d. h. *in der optischen Axe.*

Jetzt schickt man das Sonnenstrahlenbündel vor seinem Eintritt in den Krystall zuerst durch ein polarisirendes Nicol'sches Prisma und beobachtet den Strahlenweg wieder nacheinander durch dieselben beiden Rhomboëderflächen. Mag nun die Polarisationsebene des eintretenden Lichts $\perp$ oder $\parallel$ zur optischen Axe des Krystalls sein: die Stellungen des Analysatornicols zum Eintritt der deutlichsten oder undeutlichsten Sichtbarkeit des roth fluorescirenden Strahlenweges sind dieselben wie bei unpolarisirter Bestrahlung. — Ferner erkennt man mit unbewaffnetem Auge, besonders bei der Besichtigungsart b), dass *der Strahlenweg bei Drehung des polarisirenden Nicols seine Intensität ändert:* er ist bei weitem am hellsten, wenn die Polarisationsebene des eintretenden Lichts senkrecht zur Axe ist, d. h. wenn die Schwingungen des Fluorescenz erweckenden Strahls parallel zur optischen Axe geschehen. Somit ist erkannt: Mag das erregende Licht $\parallel$ oder $\perp$ zur optischen Axe schwingen, die erregten Fluorescenzschwingungen vollziehen sich immer hauptsächlich parallel der optischen Axe, jedoch am stärksten, wenn schon die erregenden Schwingungen dieselbe Richtung haben.

c) Blickt man bei *unpolarisirter Bestrahlung* durch die gerade Endfläche, also $\parallel$ der optischen Axe, auf den rothen Strahlenweg, so bemerkt man bei Drehung des Nicols vor dem Auge keinerlei Intensitätsänderungen. Hieraus folgt, dass bei den Schwingungen der fluorescirenden Theilchen keine der zur optischen Axe senkrechten Richtungen vor der anderen bevor-

Digitized by Google

zugt ist. — Betrachtet man, *bei polarisirter Bestrahlung*, den Strahlenweg von derselben Richtung her, so ist er, wie es scheint, ein wenig heller, wenn die Erregerschwingungen ‖, als wenn sie ⊥ zur optischen Axe erfolgen. Also scheinen auch die senkrecht zur Axe gerichteten Componenten der Fluorescenzschwingungen am stärksten geweckt zu werden durch Erregerschwingungen, welche der Axe ‖ sind.

2. *Eintritt in die gerade Endfläche.* Während das Rhomboëder auf einer Randkante steht, sodass seine optische Axe horizontal liegt, tritt der horizontale Sonnenstrahl senkrecht in die gerade Endfläche.

a) Blickt man senkrecht auf eine angeschliffene Säulenfläche, so erscheint der Strahlenweg am hellsten, wenn die Polarisationsebene des Analysatornicols ⊥ zur optischen Axe; dagegen vielleicht nur $^1/_4$ so hell, wenn sie ‖ der Axe. Ganz dasselbe zeigt sich, wenn das Sonnenlicht bereits polarisirt eintritt, mag seine Polarisationsebene horizontal oder vertical liegen. Also auch durch einen zur optischen Axe parallelen Strahl, d. h. durch Schwingungen ⊥ zur Axe werden Fluorescenzschwingungen erregt, deren weitaus grösste Componente zur optischen Axe ‖ ist.

b) Blickt man senkrecht durch eine der zur Eintrittsfläche benachbarten Rhomboëderflächen, so erhält man genau dasselbe Ergebniss. Dies zeigte sich besonders schön an einem der technischen Hochschule gehörigen Rhomboëder mit einem angeschliffenen Endflächenpaar, welches eine Kalkspathschicht von 40 mm zwischen sich lässt. An diesem Exemplar wandte ich noch eine andere Beobachtungsmethode an. Nämlich statt durch ein Nicol zu sehen, legte ich die dichroskopische Lupe dicht an jene Rhomboëderfläche, sodass der Hauptschnitt der Lupe horizontal (also ‖ der Axe) lag, die beiden Quadrate also horizontal nebeneinander lagen. Beide Quadrate erscheinen in dem gleichen ziegelrothen Farbenton, aber in ganz verschiedener Helligkeit; und zwar ist stets jenes weitaus das hellste, dessen Polarisationsebene vertical, also ⊥ zur optischen Axe ist.

3. *Eintritt in eine Rhomboëderfläche.* Diese Beobachtungen waren meine ersten über polarisirte Fluorescenz. Ein der technischen Hochschule gehöriges wasserhelles, parallel einer

Digitized by Google

Rhomboëderendkante verlängertes Kalkspathrhomboëder mit den Kantenlängen 34, 42, 66 mm wurde so aufgestellt, dass das horizontale Sonnenstrahlenbündel senkrecht auf eine der zwei kleineren Rhomboëderflächen fiel, und zwar sehr nahe an der Rhomboëderendecke. (Aufstellung I). Blickt man dann etwa senkrecht durch eine dem Eintrittsort benachbarte verlängerte Rhomboëderfläche, so sieht man die beiden durch Doppelbrechung entstandenen Strahlen ihren Weg im Innern roth abzeichnen, und zwar beide gleich hell. Verschiebt man jetzt den Krystall parallel mit sich zur Seite (Aufstellung II), sodass das Lichtbündel nicht so nahe an der Kante eintritt, und dass folglich das von den fluorescirenden Theilchen ins Auge gesandte Licht längere Wege durch den Kalkspath zu durchlaufen hat, so erblickt man vier rothe Strahlenwege (oder auch bei anderer Verschiebung des Krystalls nur drei, indem die zwei nächst benachbarten mittleren zu einem verschmelzen). Die Strahlen mögen von oben nach unten als erster, zweiter etc. gezählt werden. Bei Drehung des Nicols vor dem Auge verschwindet einmal der erste und dritte, sodann der zweite und vierte, während die ersteren wieder aufgetaucht sind. Die beiden übrig bleibenden Strahlen sind jedesmal untereinander gleich hell; aber während das Strahlenpaar 2 und 4, wenn es allein sichtbar ist, sehr hell erscheint, ist das allein übrig bleibende Paar 1 und 3 wesentlich matter, jedoch von gleicher Färbung. Macht man die entsprechende Beobachtung bei der Aufstellung I, so bleiben zwar immer beide Strahlenwege sichtbar, aber bei einer gewissen Nicolstellung sind sie am hellsten und zugleich am schmalsten; bei der um 90° gedrehten Nicolstellung sind sie am mattesten und wieder am schmalsten, und zugleich fast um ihre eigene Dicke gehoben. Offenbar hat man es bei dieser Aufstellung I ebenfalls mit vier Strahlenbildern zu thun, von denen aber je zwei so dicht beisammen liegen, dass sie zu einem einzigen verschmolzen erscheinen.

Wenn die Strahlen am undeutlichsten sind, schätze ich die Polarisationsebene des Analysatornicols zur optischen Axe parallel. Um diese und die darauf senkrechte Lage der Polarisationsebene genauer zu bestimmen, legte ich ein schmales Papierstreifchen an jene Fläche des Krystalls dicht an, welche derjenigen ∥ ist, durch welche hindurch die Er-

Digitized by Google

scheinung besehen wurde. Dann verschwindet beim Drehen des Nicols bald das eine, bald das andere der beiden Bilder dieses Streifchens, und zwar gleichzeitig mit dem Verschwinden des einen und anderen Strahlenpaares. So überzeugt man sich, dass die fluorescirenden Kalkspaththeilchen auch bei dieser Versuchsanordnung Licht aussenden, welches zum grössten Theil *senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt ist.* — Die Besichtigung der Bilder des Papierstreifens verhilft zugleich zur Widerlegung eines gewissen Bedenkens. Wenn nämlich das Nicol'sche Prisma auf möglichste Auslöschung der rothen Strahlenwege eingestellt ist, so bemerkt man viele glänzende Pünktchen im Krystall, vermuthlich kleine Hohlräume; dieselben verschwinden bei der anderen Nicolstellung, welche die rothen Strahlen am deutlichsten zeigt. Es wäre nun nicht undenkbar, dass vielleicht infolge des Fehlens dieser hellen Reflexe die rothen Strahlen jetzt soviel intensiver gesehen werden. Indessen wenn hierin die wahre Ursache des grossen Helligkeitsunterschiedes der Fluorescenzerscheinung bei beiden Nicolstellungen läge, so müsste das Bild des durch den Krystall hindurch gesehenen Papierstreifens entsprechende Helligkeitsunterschiede aufweisen. Hiervon liess sich aber keine Spur bemerken! Dies beweist, dass jene Reflexe, wenn sie auch die Beobachtungen erschweren, doch in keiner Weise als Ursache des Verblassens der rothen Erscheinung bei der einen Nicolstellung herangezogen werden können.

Gesammtergebniss: Durch Strahlen von welcher Richtung auch immer der Kalkspath zum Fluoresciren gebracht sein mag: Die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen sind immer solche, dass ihre grösste Componente parallel ist zur optischen Axe. Von allen dazu senkrechten Richtungen erscheint keine ausgezeichnet. Am stärksten wird die Fluorescenz erregt durch Schwingungen, die der optischen Axe parallel sind. (Vgl. 1b und c.)

§ 4. Hexagonales System. Apatit.

Das von mir untersuchte, der k. bayer. Staatssammlung gehörige Exemplar vom Floitenthal (Tirol) hat als Begrenzung zwei gerade Endflächen, welche eine Tafel von 15 mm Dicke zwischen sich lassen, ferner zwei nebeneinander liegende Flächen der sechsseitigen Säule und unregelmässige Bruch-

Digitized by Google

flächen, endlich einige schmale Dihexaëderflächen. Der Apatitkrystall ist merklich farblos und zeigt keine Spur von Dichroismus im durchgehenden Licht.

1. *Eintritt in die gerade Endfläche, Beobachtung durch eine Säulenfläche.* Der gelblichgrün fluorescirende Strahlenweg sendet Licht aus, das sich, durch ein Nicol besichtigt, *fast vollkommen im Hauptschnitt polarisirt* erweist. Dies ist auch der Fall, wenn das Licht vor seinem Eintritt in den Krystall in irgend einem Azimuth polarisirt ist. *Ein ‖ der Axe verlaufender Strahl erregt also Fluorescenzschwingungen senkrecht zur Axe.*

2. *Eintritt in eine Säulenfläche.* Nur bei *Besichtigung durch die gerade Endfläche* ist der gelblichgrüne Strahlenweg überhaupt wahrzunehmen, während man bei Beobachtung durch andere Flächen kaum etwas anderes als das violette Erregerlicht bemerkt. Das von den fluorescirenden Theilchen ‖ der Axe ausgesandte Licht erweist sich als völlig unpolarisirt; also müssen die Schwingungen jener Theilchen nach allen Richtungen senkrecht zur Axe merklich gleich stark erfolgen. — Schickt man polarisirtes Licht in den Krystall, so ist das durch die gerade Endfläche austretende Fluorescenzlicht wieder unpolarisirt, jedoch ist es am intensivsten, wenn die Polarisationsebene des eintretenden Lichts die optische Axe in sich enthält.

Gesammtergebniss: *Im Apatit schwingen die fluorescirenden Theilchen merklich nur senkrecht zur optischen Axe, aber in dieser Ebene gleich stark nach allen Richtungen. Die stärkste Fluorescenz wird erregt, wenn die Erregerschwingungen schon selbst ⊥ zur Axe erfolgen.*

§ 5. Hexagonales System. Fortsetzung. Beryll.

Mir standen vier der k. bayer. Staatssammlung gehörige Exemplare zur Verfügung: zwei meergrüne (Aquamarin), ein hellweingelbes und ein prächtiger Smaragd. Der eine meergrüne und der weingelbe Krystall zeigten ein recht übereinstimmendes Verhalten, sodass es gemeinsam beschrieben werden kann; merklich abweichend verhielten sich die beiden anderen. Alle stimmen darin überein: *dichroitisch polarisirte Fluorescenz* zu zeigen.

Digitized by Google

I. Der erste meergrüne Aquamarin aus Sibirien ist eine stark gestreifte sechsseitige Säule von etwa 5 cm Länge und 2—$2^1/_2$ cm Dicke, an dem einen Ende durch eine Spaltungsfläche von der Lage der Geradendfläche begrenzt, am anderen Ende unregelmässig abgebrochen. Er zeigt im durchgehenden Licht *keine Spur von Dichroismus.* Der hell weingelbe, vollkommen klare Beryll von Alabaschka bei Mursinska im Ural ist eine 4,5 cm lange, sechsseitige Säule von 1,5—2 cm Dicke, an dem einen Ende begrenzt von der geraden Endfläche, sowie von einem auf die Kanten und einem zweiten auf die Flächen gerade aufgesetzten Dihexaëder, während das andere Ende unregelmässig ist. Er zeigt im durchgehenden Lichte ganz schwachen Dichroismus; denn in der auf eine Säulenfläche gesetzten dichroskopischen Lupe ist jenes quadratische Bildchen, dessen Polarisationsebene die optische Axe des Berylls enthält, schwach grünlich, das andere mehr bläulich grau; doch ist der Farbenunterschied nur sehr gering.

1. *Licht tritt senkrecht in eine Säulenfläche.*

a) *Besichtigung durch eine andere Säulenfläche.* Wenn die Polarisationsebene des Analysators parallel zur optischen Axe ist, so erscheint der fluorescirende Strahlenweg in reinem tiefem Blau; ist jene Ebene aber ⊥ zur Axe, so erscheint er rothviolett. Dasselbe lehrt die Anwendung der dichroskopischen Lupe. Wenn das einfallende Licht im Haupschnitt polarisirt ist, so erscheint der fluorescirende Strahlenweg rein blau; und zwar sehr hell, wenn die Polarisationsebene des Analysators die optische Axe in sich aufnimmt, dagegen ganz schwach (bei dem weingelben Exemplar sogar 0), wenn jene Ebene zur Axe senkrecht steht. Wenn dagegen das einfallende Licht senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt ist, so erscheint der Strahlenweg sehr hell rothviolett, falls die Polarisationsebene des Analysators ebenfalls senkrecht zur Axe ist, dagegen viel dunkler und in blauem Farbton (beim weingelben Exemplar überhaupt kaum wahrnehmbar), falls diese Ebene ∥ zur Axe. Aus diesem Verhalten ist zu schliessen, dass *blaue Fluorescenzschwingungen fast lediglich senkrecht zur Axe erfolgen, und dass Strahlen, deren Schwingungen senkrecht zur Axe stattfinden, nur diese blauen Fluorescenzschwingungen erregen; ferner dass rothviolette Fluorescenzschwingungen ∥ der Axe erfolgen, und dass*

Strahlen, deren Schwingungen ∥ zur Axe stattfinden, fast nur diese rothvioletten Fluorescenzschwingungen erwecken.

Sieht man nicht senkrecht durch die Säulenfläche, sondern schräg, so ist die Fluorescenzerscheinung schwächer.

b) *Sieht man senkrecht durch die gerade Endfläche*, so erscheint der Strahlenweg rein blau und völlig unpolarisirt, gleichgültig ob das einfallende Licht natürlich oder irgend wie polarisirt ist. (Der weingelbe Krystall zeigt indess in dieser Richtung fast gar kein Licht.) Man schliesst, dass *die Blauschwingungen der fluorescirenden Theilchen nach allen Richtungen senkrecht zur Axe merklich gleich stark erfolgen.*

2. *Eintritt in die gerade Endfläche.* Besichtigung durch eine Säulenfläche. Wenn die Polarisationsebene des Analysators parallel zur Axe ist, erscheint der Strahlenweg blau; wenn sie ⊥ zur Axe ist, ein wenig mehr violett. (Der weingelbe Krystall zeigt in dieser Richtung, abgesehen von einigen blauen Reflexen, nichts.) Diese Beobachtung bestätigt, dass die Theilchen besonders fähig sind, ⊥ zur Axe Blauschwingungen auszuführen.

II. Der zweite meergrüne Beryll, von der Urulga bei Nertschinsk, hat die Gestalt einer sechsseitigen Säule von etwa 2 cm Dicke und kaum gleicher Länge, mit kleiner Geradendfläche und ziemlich grossem auf die Säulenkanten gerade aufgesetztem Dihexaëder. Er ist nur mässig durchsichtig, im durchgehenden Lichte aber dichroitisch; denn beim Aufsetzen der dichroskopischen Lupe auf eine Säulenfläche ist jenes quadratische Bild, dessen Polarisationsebene die optische Axe des Berylls enthält, schwach meergrünlich gefärbt, das andere blau. — Das Verhalten dieses Krystalls weicht von dem der beiden vorigen merkwürdig ab; um dasselbe zu schildern, muss man nämlich in der vorigen, übrigens unveränderten Darstellung überall die Worte *blau* und *rothviolett* miteinander vertauschen! *Hier geschehen also die Blauschwingungen der fluorescirenden Theilchen hauptsächlich ∥ der Axe, nicht ⊥ zur Axe wie dort; die rothvioletten dagegen ⊥ zur Axe, und zwar merklich gleich stark nach allen Richtungen in dieser Ebene.* Eine kleine Abweichung zeigt nur die Besichtigung durch die gerade Endfläche, bei welcher der ganze Krystall ziemlich gleichmässig durchleuchtet erscheint, und zwar mehr blau als violett.

III. Der tief smaragdgrüne Krystall von S. Fé de Bogotà

Digitized by Google

hat die Gestalt einer 1,3 cm langen, sechsseitigen Säule von 1,5—2 cm Dicke, begrenzt durch zwei Spaltungsflächen von der Lage der geraden Endfläche. Er ist rissig und trübe und im durchgehenden Lichte mässig dichroitisch: das im Hauptschnitt polarisirte Bild ist ziemlich rein grün, das andere mehr blaugrün; doch ist der Farbenunterschied nicht gross. Der Krystall zeigt nach der Bestrahlung merkliches Nachleuchten.

Die dichroitische Fluorescenz dieses Krystalls ist wiederum eine andere. Man muss zu ihrer Beschreibung in der übrigens gänzlich unveränderten Schilderung des Verhaltens des ersten Aquamarins überall statt *Blau Ziegelroth* setzen, und statt *Rothviolett Blauviolett.*

Gemeinsam ist allen vier Beryllen, dass sie *dichroitisch fluoresciren:* die zur optischen Axe senkrechten Schwingungen sind gleich stark nach allen Richtungen in dieser Ebene, und an Farbe entweder *blau* oder *rothviolett* oder *roth;* die der optischen Axe parallelen Schwingungen sind entweder *rothviolett* oder *blau* oder *blauviolett.* Die ersteren scheinen etwas stärker zu sein.

§ 6. Quadratisches System. Vesuvian.

Mir standen zwei Krystalle von Ala in Piemont aus der k. bayer. Staatssammlung zur Verfügung. Der erste ist eine quadratische Säule mit zugehöriger Pyramide und kleiner Geradendfläche, 18 mm lang, 5 und 7 mm dick; die Säulenkanten sind durch die zweite Säule wenig abgestumpft. Das zweite nur wenig kleinere Exemplar gleicht dem ersten übrigens vollkommen, jedoch ist es weniger rissig, und daher wurde es zu den meisten Beobachtungen verwendet. Beide Krystalle sind durchsichtig grün und im durchgehenden Licht deutlich dichroitisch: das im Hauptschnitt polarisirte Bild ist gelb, das andere grün. Die durch violette Bestrahlung erweckte Fluorescenz ist stets ein leuchtendes Roth, dessen Beobachtung das Auge sehr schnell ermüdet.

1. Unpolarisirtes Licht tritt senkrecht in eine Säulenfläche.

a) *Besichtigung durch eine Nachbarfläche derselben Säule.* Wenn die Polarisationsebene des Analysators die optische Axe enthält, ist die Fluorescenz etwas heller, als wenn sie zu ihr senkrecht steht, aber die Farbe ist beide Male nicht

Digitized by Google

merklich verschieden; denn die im letzteren Falle beigemengten Spuren von Violett beruhen augenscheinlich nur auf Reflexion des einfallenden Lichts. *Die zur Axe senkrechten Schwingungscomponenten der fluorescirenden Theilchen sind also etwas grösser als die parallelen.* Die durch polarisirt einfallendes Licht erweckte Fluorescenz ist dann am stärksten, wenn es im Hauptschnitt polarisirt ist; doch ist der Unterschied bei Azimuthänderungen der einfallenden Polarisationsebene nicht gross. Das vom fluorescirenden Strahlenweg durch die gerade Endfläche, also || der Axe, hinausgesandte Licht zeigt diesen Unterschied etwas stärker. Man schliesst, *dass die zur Axe senkrechten Schwingungen einfallenden Lichts stärkere Fluorescenz erregen, als die zur Axe parallelen.*

Wenn das einfallende Licht senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt ist, so ist das geweckte Fluorescenzlicht ebenfalls fast vollkommen senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt. Und wenn das einfallende Licht im Hauptschnitt polarisirt ist, ist auch das Fluorescenzlicht wieder fast vollkommen polarisirt, jetzt aber so, dass seine Polarisationsebene die Axe enthält. Hieraus schliesst man: *Schwingungen parallel zur Axe erregen ganz überwiegend Fluorescenzschwingungen parallel zur Axe; ebenso Schwingungen senkrecht zur Axe überwiegend solche ⊥ zur Axe.*

b) Hiermit stimmt überein, dass die Fluorescenz *bei Besichtigung durch die gerade Endfläche* im ersteren Falle nur sehr schwach erscheint, im letzteren Falle viel stärker, und zwar dann am stärksten, wenn die Polarisationsebene des Analysators den Strahlenweg enthält.

2. *Eintritt in die gerade Endfläche.* Besichtigung durch eine Säulenfläche. Bei unpolarisirt eintretendem Lichte lehrt die Beobachtung mit dem Analysator, dass die *Schwingungen der fluorescirenden Theilchen eine etwas grössere Componente senkrecht zur Axe besitzen als || zur Axe*, ganz wie bei der vorigen Erregungsart. Tritt aber polarisirtes Licht ein, dessen Polarisationsebene || einer Säulenfäche ist, so lehrt die Beobachtung in dieser Ebene, dass die Fluorescenz am hellsten erscheint, wenn die Polarisationsebene des Analysators in derselben Ebene liegt, während bei Betrachtung durch die anstossende Säulenfläche, also aus einer Richtung ⊥ zur Polarisationsebene des einfallenden Lichts, ein Einfluss der Analy-

Digitized by Google

satorstellung nicht festzustellen ist. Die hierbei erweckten Schwingungen der fluorescirenden Theilchen haben also die grösste Componente ‖ den Schwingungen des Erregerlichts (⊥ zur Axe), während die beiden anderen kleineren Componenten (‖ und ⊥ zur Axe) nicht merklich verschieden sind.

Gesammt-Ergebniss: Im Vesuvian haben die Fluorescenzschwingungen etwas grössere Componenten ⊥ als ‖ zur Axe; auch werden sie am stärksten durch Schwingungen ersterer Richtung erregt. Schwingungen des Erregerlichts, die ‖, bez. ⊥ zur Axe erfolgen, rufen auch überwiegend Fluorescenzschwingunen ‖, bez. ⊥ zur Axe hervor.

§ 7. **Quadratisches System; Fortsetzung. Hornblei (Phosgenit.)**

Von Hrn. Prof. Goldschmidt in Heidelberg wurden mir in liebenswürdigster Weise zwei durch ihre Grösse und Klarheit besonders geeignete kostbare Krystalle von Monte Poni auf Sardinien zur Verfügung gestellt. Der grössere von beiden, durch Spaltungsflächen parallel der Säule und der geraden Endfläche begrenzt, hat durch das Vorwalten der Endfläche die Gestalt einer flachen Tafel von etwas über 1,5 cm Dicke, während die Querdimensionen 2 und 3,5 cm betragen. Der zweite, wesentlich kleinere Krystall ist begrenzt von einer grossen Geradendfläche und drei Flächen einer Säule nebst einigen anderen Flächen der Säulenzone. Beide sind im durchgehenden Lichte schwach dichroitisch: das im Hauptschnitt polarisirte Bild ist leicht röthlich, das andere leicht grünlich, aber die Färbungen sind äusserst gering. Beide Krystalle zeigen übereinstimmende Fluorescenzerscheinungen; weil aber beim zweiten eine merkwürdige Ungleichmässigkeit der Verbreitung der fluorescirenden Theilchen durch seine Masse hin die Beobachtungen erschwert, so beziehen sich die folgenden Angaben wesentlich auf den ersten Krystall.

1. *Eintritt in eine Säulenfläche.*

a) *Besichtigung durch eine andere Fläche derselben Säule.* Der fluorescirende Strahlenweg erscheint am hellsten und zwar gelblichgrün, wenn die Polarisationsebene des Analysators die optische Axe in sich aufnimmt; minder hell und mehr bläulichgrün, wenn jene Ebene senkrecht zur Axe. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die mehr ins Bläuliche spielende Färbung

Digitized by Google

im letzteren Fall auf der Reflexion des auffallenden Blauviolett beruht. *Die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen (gelblichgrün) erfolgen hiernach hauptsächlich senkrecht zur Axe.* Bei polarisirter Bestrahlung wird weitaus hellste Fluorescenz dann geweckt, wenn das einfallende Licht senkrecht zur Axe polarisirt ist. Dies gilt auch bei Besichtigung durch die Endfläche. Hiermit stehen wir vor der Thatsache, dass die *Fluorescenzschwingungen, welche selber hauptsächlich senkrecht zur Axe sich vollziehen, am stärksten geweckt werden durch Strahlen, deren Schwingungen zur Axe parallel sind.* Hiermit stimmt überein, dass die Fluorescenzerscheinungen bei polarisirter Bestrahlung genau dieselben sind wie bei unpolarisirter, falls das einfallende Licht senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt ist, also ‖ der Axe schwingt. Ist dagegen das einfallende Licht im Hauptschnitt polarisirt (schwingt es also ⊥ zur Axe), so zeigt sich im Analysator nur ganz schwache Fluorescenz, falls seine Polarisationsebene die Axe enthält, stärkere dagegen bei dazu senkrechter Lage. *Also erweckt Licht, dessen Schwingungen senkrecht zur Axe erfolgen, fast nur Schwingungen parallel der Axe.*

b) *Besichtigung durch die gerade Endfläche* zeigt, dass das parallel zur Axe hinausgesandte Fluorescenzlicht unpolarisirt ist, gleichgültig ob das erregende Licht polarisirt ist oder nicht. *Folglich schwingen die fluorescirenden Theilchen nach allen Richtungen senkrecht zur Axe merklich gleich stark.*

2. *Eintritt in die gerade Endfläche.* Beobachtung durch eine Säulenfläche. Der fluorescirende Strahlenweg sendet unpolarisirtes Licht aus, mag das einfallende Licht unpolarisirt oder in irgend einem Azimuth polarisirt sein. Die Intensität der Fluorescenz ist unabhängig vom Azimuth der Polarisationsebene des einfallenden Lichts. In diesem Falle sind also die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen ‖ und ⊥ zur Axe merklich gleich stark. Folglich erwecken hier Schwingungen des einfallenden Lichts, welche senkrecht zur Axe erfolgen, starke Fluorescenzschwingungen parallel der Axe, übereinstimmend mit einer schon vorher gezogenen Folgerung.

Gesammtergebniss: Im Phosgenit erfolgen Fluorescenzschwingungen am stärksten senkrecht zur Axe; nach allen Richtungen innerhalb dieser Ebene aber gleich stark. Diese Schwin-

Digitized by Google

gungen werden am stärksten erregt durch Licht, dessen Schwingungen ∥ zur Axe erfolgen; während Licht, dessen Schwingungen ⊥ zur Axe geschehen, hauptsächlich Fluorescenzschwingungen ∥ zur Axe erregen.

II. Fluorescenz optisch-zweiaxiger Krystalle.

§ 8. Rhombisches System. Topas. (Fig. 1.)

Mir standen aus der k. bayer. Staatssammlung vier schöne Krystalle, zum Theil von ausserordentlicher Grösse, zur Verfügung. Zwei derselben zeigten kaum bemerkbare Spuren von Fluorescenz, nämlich ein dunkelgoldgelber voller Sprünge aus Brasilien, und ein ganz hell weingelber aus Sibirien. Die beiden anderen von der Urulga bei Nertschinsk in Ostsibirien zeigten dagegen ein sehr übereinstimmendes Verhalten; ich beschreibe zunächst die von dem grösseren von beiden dargebotenen Erscheinungen. Der völlig durchsichtige und fast farblose Krystall ist hauptsächlich begrenzt von den vier Flächen einer rhombischen Säule (der sogenannten zweiten Säule, deren Winkel etwa 92° beträgt), und von der geraden Endfläche; untergeordnet treten noch die Flächen der ersten Säule und einige Domen auf. Die Länge der Säule beträgt 6 cm, ihre Querdimensionen etwa 4 und 4,5 cm. Der Blick auf die Endfläche bietet etwa nebenstehendes Aussehen.

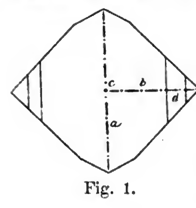


Fig. 1.

Die Ebene der optischen Axen ist ∥ den krystallographischen Axen a und c (Figur), die erste Mittellinie der optischen Axen liegt in der Säulenaxe c. Im durchgehenden Lichte ist sehr schwacher Dichroismus bemerkbar, indem das im Hauptschnitt polarisirte Bild ein wenig lichtschwächer ist als das andere, ohne dass dabei eine Farbenverschiedenheit auftritt.

1. *Eintritt in eine grosse Säulenfläche.*

a) *Besichtigung durch eine Nachbarfläche derselben Säule.* Die von dem gelbgrün fluorescirenden Strahlenweg ausgehenden Strahlen sind senkrecht zur optischen Axenebene ziemlich vollkommen polarisirt; d. h. ihre Schwingungen geschehen vorzugsweise ∥ der Mittellinie c der optischen Axen, während die dazu senkrechten Componenten nur klein sind.

Digitized by Google

b) *Besichtigung durch die Endfläche.* Der Strahlenweg erscheint viel weniger hell; er ist senkrecht zur optischen Axenebene so gut wie vollkommen polarisirt. Die Schwingungen geschehen also wesentlich nur in der optischen Axenebene; man kann jetzt nur die ‖ *a* erfolgenden wahrnehmen; und da die Erscheinung jetzt viel schwächer ist als zuvor, so folgt, dass die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen selber vorwiegend ‖ *c* und nur mit viel kleinerer Componente ‖ *a* erfolgen.

c) *Besichtigung aus der Richtung der Krystallaxe a (in der optischen Axenebene).* Der Strahlenweg wird unsichtbar, wenn die Polarisationsebene des Analysators mit der Ebene der optischen Axen zusammenfällt. Bei polarisirter Bestrahlung wird stärkste Fluorescenz geweckt, wenn das einfallende Licht ⊥ zur optischen Axenebene polarisirt ist, also ‖ *c* schwingt, dagegen fast gar keine, wenn es ‖ *c* polarisirt ist, also ⊥ *c* schwingt. Im übrigen sind die Erscheinungen wie die unter 1 a) und 1 b) beschriebenen.

Aus Allem folgt: *Bei Eintritt des Lichts in eine Säulenfläche werden Schwingungen der fluorescirenden Theilchen geweckt, welche wesentlich nur in der Ebene der optischen Axen vor sich gehen; ihre weitaus grösste Componente ist ‖ der Mittellinie c der optischen Axen, eine viel kleinere ‖ a. Erfolgen die Erregerschwingungen ‖ c, so wird stärkste Fluorescenz erregt; dagegen fast gar keine durch Schwingungen ⊥ c.*

2. *Eintritt in die grosse Domafläche d.* Das durch eine Säulenfläche austretende Fluorescenzlicht ist vorzugsweise, das ‖ der Krystallaxe *a* verlaufende ist vollkommen senkrecht zur Ebene der optischen Axen polarisirt. Hierdurch werden die vorigen Schlüsse lediglich bestätigt.

3. *Eintritt in die Endfläche.*

a) *Besichtigung durch eine Säulenfläche.* Die Fluorescenz ist viel schwächer als bei 1 und 2; sie erscheint am hellsten, wenn die Polarisationsebene des Analysators ⊥ *c*, am schwächsten, wenn ‖ *c*. Obwohl also der erregende Strahl längs *c* verläuft, somit ⊥ *c* schwingt, hat doch das aus der Säulenfläche austretende Fluorescenzlicht seine grösste Schwingungscomponente ‖ *c*, eine kleinere ⊥ *c*.

b) *Besichtigung aus der Richtung a* zeigt das Fluorescenz-

Digitized by Google

licht völlig verlöscht, wenn die Polarisationsebene des Analysators mit der optischen Axenebene zusammenfällt. *Also auch jetzt schwingen die fluorescirenden Theilchen nur in der optischen Axenebene.*

c) *Besichtigung aus der Richtung der Krystallaxe b,* also ⊥ *zur Ebene der optischen Axen.* Hier ändert sich die Intensität des Fluorescenzlichtes nicht merklich bei Drehung der Polarisationsebene des Analysators; also sind die Schwingungscomponenten der fluorescirenden Theilchen ∥ *a* und *c* merklich gleich. Wenn polarisirtes Licht eintritt, dessen Polarisationsebene mit der Ebene der optischen Axen zusammenfällt, so wird kaum nennenswerthe Fluorescenz erregt; die geringen Schwingungen erweisen sich ∥ *c* gerichtet. Stärkste Fluorescenz wird erregt, wenn das einfallende Licht ⊥ zur optischen Axenebene polarisirt ist, also ∥ *a* schwingt. Die Erscheinungen sind dann dieselben, wie soeben beschrieben. Man schliesst also:

Bei Eintritt in die Endfläche werden Schwingungen der fluorescirenden Theilchen geweckt, die wieder nur in der Ebene der optischen Axen vor sich gehen, jedoch schwächer als bei Erregung aus anderer Richtung. Die Componenten dieser Schwingungen ∥ *c* und *a* sind merklich gleich. Bei Besichtigung durch eine Säulenfläche erscheint die Componente *c* deshalb überwiegend, weil von der Componente *a* nur die ⊥ zum ausgehenden Strahl genommene Componente wirksam wird. Geschehen die Erregerschwingungen ∥ *a*, so wird die stärkste Fluorescenz geweckt, dagegen so gut wie keine durch Schwingungen, die ⊥ zur Ebene der optischen Axen erfolgen.

Der zweite Krystall fluorescirt ein wenig schwächer. Auch bei ihm sind die Fluorescenzschwingungen auf die Ebene der optischen Axen beschränkt; aber noch mehr: Man kann überhaupt nur ∥ der Mittellinie *c* vor sich gehende Schwingungen wahrnehmen; eine Componente ∥ *a* ist hier nicht nachweisbar.

Gesammtergebniss: Von welcher Richtung her der erregende Strahl auch in einen Topaskrystall eintreten mag: die Fluorescenzschwingungen erfolgen immer in der optischen Axenebene. Im Allgemeinen überwiegt die Componente c (oder sie ist sogar allein vorhanden). Nur wenn der erregende Strahl ∥ c verläuft, ist die Componente a etwa von gleicher Grösse wie c. (Beim zweiten Krystall ist sie jedoch nicht merklich.)

Digitized by Google

§ 9. Rhombisches System. Fortsetzung. Arragonit. (Fig. 2.)

Zur Verfügung stand mir ein der k. bayer. Staatssammlung gehöriger Krystall, in Gestalt einer rhombischen Säule mit stark ausgedehnten Abstumpfungsflächen der scharfen Säulenkanten ($\perp$ zur Krystallaxe *b*), welche eine Tafel von 0,8 cm Dicke zwischen sich lassen, während die Dimensionen längs der Krystallaxen *a* und *c* bezüglich 1,8 und 6 cm betragen. Am Ende wurde eine Fläche $\perp$ *c* angeschliffen, und eine andere, etwa 1 qcm grosse $\perp$ *a*. Den Querschnitt des Krystalls $\perp$ *c* zeigt Figur 2. Die optische Axenebene enthält die Krystallaxen *b* und *c*; letztere ist die erste Mittellinie der optischen Axen. Der Krystall ist hell weingelb und zeigt im durchgehenden Lichte keinen Dichroismus. Nach der Bestrahlung leuchtet er 8 bis 10 Secunden lang deutlich nach. Der Strahl wird nacheinander ‖ den drei aufeinander senkrechten Richtungen *a*, *b*, *c* in den Krystall geschickt und die erweckte Fluorescenz jedesmal von den beiden anderen Richtungen her untersucht. So gewinnt man Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Grösse der zu jenen drei Richtungen parallelen Componenten der Schwingungen der fluorescirenden Theilchen. Diese Componenten sollen selber durch die Buchstaben *a*, *b*, *c* bezeichnet werden.

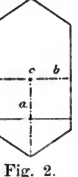


Fig. 2.

1. *Eintritt in Richtung c in die künstliche Endfläche.*

a) *Besichtigung längs a durch die andere angeschliffene Fläche.* Der apfelgrün fluorescirende Strahlenweg behält bei Drehung des Analysators seine Farbe, ändert aber seine Intensität; er erscheint viel heller, wenn die Polarisationsebene ‖ *a c*, als wenn sie ‖ *a b*. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Intensität etwas grösser, wenn die Polarisationsebene des Polarisators ‖ *a c*, als wenn sie ‖ *b c*. Hält man des Analysators Polarisationsebene ‖ *a c*, so erscheint der Strahlenweg bei der ersteren Polarisatorstellung *wesentlich*, bei der zweiten *etwas* heller, als wenn der Analysator ‖ *a b*.

b) *Besichtigung längs b durch die Abstumpfungsfläche.* Die Fluorescenz erscheint in ungeänderter Farbe, aber viel heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators ‖ der optischen Axenebene *b c*, als wenn sie ‖ *a b*. Bei polarisirter Bestrah-

Digitized by Google

lung ist die Intensität wesentlich grösser, wenn die Polarisationsebene des Polarisators ‖ *b c*, als wenn sie ‖ *a c*, umgekehrt wie unter a). Hält man des Analysators Polarisationsebene ‖ der optischen Axenebene *b c*, so erscheint die Fluorescenz bei der ersteren Polarisatorstellung *viel*, bei der zweiten *etwas* heller, als wenn der Analysator ‖ *a b*.

Aus den unter 1 a) und 1 b) zuerst angeführten Thatsachen folgt, *dass die Theilchen, welche durch den ‖ der Mittellinie c verlaufenden Strahl zum Fluoresciren gebracht sind, überwiegend in der zu c senkrechten Ebene schwingen. Erfolgen die erregenden Schwingungen ‖ b (Polarisator ‖ a c),* so ist *b* viel $>$ *c* (vgl. 1 a), *und a etwas* $>$ *c* (vgl. 1 b). *Folglich ist b* $>$ *a* $>$ *c. Erfolgen aber die erregenden Schwingungen ‖ a (Polarsiator ‖ b c), so ist b etwas* $>$ *c* (vgl. 1 a), *und a viel* $>$ *c* (vgl. 1 b). *Folglich ist jetzt a* $>$ *b* $>$ *c.*

2. *Eintritt in Richtung b in die Abstumpfungsfläche.*

a) *Besichtigung längs c durch die angeschliffene Fläche.* Der fluorescirende Strahlenweg erscheint apfelgrün, wenn die Polarisationsebene des Analysators ‖ *a c*, dagegen ein weniges bläulicher und wohl auch heller, wenn sie ‖ *b c* ist. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Intensität wesentlich grösser, wenn die Polarisationsebene in die optische Axenebene *b c* fällt, als wenn sie ‖ *a b* ist. Im ersteren Falle ist die Erscheinung heller und zugleich bläulicher, wenn die Polarisationsebene des Analysators ebenfalls in die optische Axenebene fällt, als wenn sie in *a c* fällt. Im zweiten Falle hat die Stellung des Analysators keinen merklichen Einfluss.

b) *Besichtigung längs a durch die angeschliffene Fläche* zeigt das Fluorescenzlicht unpolarisirt. Bei polarisirter Bestrahlung wird apfelgrünes Fluorescenzlicht erregt, wenn die Polarisationsebene in die optische Achsenebene *b c* fällt, dagegen mehr bläuliches, wenn sie ‖ *a b*. Mit dieser geringen Farbenänderung ist keine merkliche Intensitätsänderung verknüpft. Fällt die Polarisationsebene des Erregerlichts in *b c*, so ist die Erscheinung etwas heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators ‖ *a c*, als wenn sie ‖ *a b* ist. Liegt aber die Polarisationsebene des Erregerlichts ‖ *a b*, so ist die Fluorescenz vielleicht eine Spur heller und etwas bläulicher, wenn die Polarisationsebene des Analysators ‖ *a b*, als wenn

Digitized by Google

sie $\parallel$ ac ist. Man erkennt also folgendes: *Erfolgen die erregenden Schwingungen* $\parallel$ *a (Polarisationsebene des Polarisators* $\parallel$ *b c), so ist a merklich* $>$ *b* (vgl. 2 a), *und b etwas* $>$ *c* (vgl. 2 b); *also a* $>$ *b* $>$ *c. Erfolgen aber die erregenden Schwingungen* $\parallel$ *c (Polarisator* $\parallel$ *a b), so ist die erregte Fluorescenz viel schwächer, und es ist a* $=$ *b* (vgl. 2 a), *und c eine Spur* $>$ *b* (?); *also a* $=$ *b ein wenig* $<$ *c.*

3. *Eintritt in Richtung a in die angeschliffene Fläche.*

a) *Besichtigung längs b durch die Abstumpfungsfläche.* Analysatordrehung ist ohne merklichen Einfluss. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Fluorescenz wohl ein wenig stärker, wenn die Polarisationsebene $\parallel$ ab, als wenn sie $\parallel$ ac. Im ersteren Fall ist sie mehr bläulich und vielleicht eine Spur heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel$ ab, als wenn sie $\parallel$ bc, wobei die Farbe mehr apfelgrün. Im zweiten Fall ist die Helligkeit wohl etwas grösser, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel$ bc, als wenn sie $\parallel$ ab.

b) *Besichtigung längs c durch die angeschliffene Fläche* zeigt die Fluorescenz eine Spur heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel$ ac, als wenn sie $\parallel$ bc. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Fluorescenz deutlich stärker, wenn die Polarisationsebene $\parallel$ ac, als wenn sie $\parallel$ ab. Im letzteren Falle ist kein deutlicher Einfluss der Stellung des Analysators zu bemerken; im ersteren Falle ist die Erscheinung vielleicht eine Spur heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators $\parallel$ ac, als wenn sie $\parallel$ bc. Hieraus folgt: *Geschehen die Erregerschwingungen* $\parallel$ *c, so ist c eine Spur* $>$ *a* (vgl. 3 a), *und a* $=$ *b* (?) (vgl. 3 b). *Geschehen sie aber* $\parallel$ *b, so ist a eine Spur* $>$ *c* (vgl. 3 a), *und b eine Spur* $>$ *a* (vgl. 3 b). *Also ist im ersten Falle* $a = b \leqq c$, *im letzteren Falle* $b > a > c$, *aber alle drei nur wenig verschieden.*

Im Vorstehenden finden sich zweimal Beobachtungen für den Fall, dass das erregende Lichtbündel seine Schwingungen $\parallel$ *a* ausführt, nämlich einmal, wenn der erregende Strahl $\parallel$ *c*, sodann wenn er $\parallel$ *b* verläuft, und entsprechend für die anders gerichteten Erregerschwingungen. Wenn die Ergebnisse unter beiden Umständen auch nicht identisch sind, so widersprechen sie einander doch auch nie. Diese Resultate mögen hier nochmals zusammengestellt werden.

Digitized by Google

Erregerschwingungen || *a*.

Erregerstrahl längs *c*: $a > b > c$ *a* bei weitem am grössten.
" " *b*: $a > b > c$ *a* sehr merklich am grössten.

Erregerschwingungen || *b*.

Erregerstrahl längs *c*: $b > a > c$ *b* bei weitem am grössten.
" " *a*: $b > a > c$ alle drei wenig verschieden.

Erregerschwingungen || *c*.

Erregerstrahl längs *b*: $a = b$ eine Spur $< c$ (?)
" " *a*: $a = b$ eine Spur $< c$ (?)

Man erkennt, dass im Arragonit immer jene Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen am grössten ist, welche zur Erregerschwingung || ist; indessen wenn letztere || c ist, so überwiegt die Schwingungscomponente c kaum merklich die beiden anderen etwa gleichen. Ueberhaupt geschehen die Schwingungen am schwierigsten || der Mittellinie c der optischen Axen, vielmehr sind die zu c senkrechten Componenten im allgemeinen am grössten; beide werden fast mit gleicher Leichtigkeit erregt, jedoch die zur optischen Axenebene senkrechte Componente a noch etwas leichter als b. Ferner senden die fluorescirenden Theilchen, durch polarisirtes Licht erregt, im allgemeinen nach jener Richtung, wohin die Erregerschwingungen geschehen, nur schwaches Licht aus.

§ 10. Rhombisches System. Fortsetzung. Weissbleierz (Cerussit.)

An dem der k. bayer. Staatssammlung gehörigen, nur von schlechten Flächen begrenzten Krystall von 5 cm Länge und 1,5 und 2 cm Dicke wurden drei aufeinander senkrechte Flächen || den Symmetrieebenen angeschliffen: die schmale, die breite und die Endfläche bezüglich $\perp$ zu den Krystallaxen *c*, *b* und *a*. Die Ebene der optischen Axen ist || *a* und *c*, sie fällt also mit der „breiten" Fläche zusammen. Die erste Mittellinie ist *c*, die zweite, *a*, fällt mit der Längsaxe des Krystalls zusammen. Der matt grünlichgelbe und nicht vollkommen klare Krystall ist schwach dichroitisch; denn in der dichroskopischen Lupe ist das in der optischen Axenebene polarisirte Bild mehr gelblich, das andere mehr bläulichgrau. Dies zeigt sich bei Betrachtung sowohl längs *c* als längs *a*, während || *b* ($\perp$ zur optischen Axenebene) kein Dichroismus bemerkbar ist.

Digitized by Google

1. *Eintritt* ∥ *der ersten Mittellinie c.*

a) *Besichtigung längs der zweiten Mittellinie a.* Der *gelbgrün* fluorescirende Strahlenweg erscheint etwas deutlicher, wenn des Analysators Polarisationsebene ⊥, als wenn sie ∥ zu ihm steht; im letzteren Fall lagert sich noch etwas Violett (in Folge der Trübheit des Mediums, vgl. § 2) über das Grün. Bei polarisirter Bestrahlung liege die Polarisationsebene zunächst ∥ bc; dann hat Drehung des Analysators keine merkliche Aenderung der Farbe oder Intensität zur Folge. Liegt jene Polarisationsebene aber ∥ ac, so erscheint die Fluorescenz am hellsten, wenn die Polarisationsebene des Analysators ∥ ab.

b) *Besichtigung längs b.* Der Strahlenweg erscheint *violett* und bei weitem am hellsten, wenn die Analysatorebene ihm ∥ ist, sodass wohl nur die Erscheinung der trüben Medien vorliegt. Mit dieser Auffassung stimmen die Beobachtungen bei polarisirter Bestrahlung überein. Wenn nämlich die Polarisationsebene ∥ bc, so ist der violette Strahlenweg sehr hell, falls die Analysatorebene ihn aufnimmt; bei dazu senkrechter Stellung des Analysators aber sehr dunkel. Wenn jedoch erstere Polarisationsebene ∥ ac, so erscheint der violette Weg heller, wenn der Analysator ∥ ab, dagegen dunkler und mehr blau, wenn er ∥ bc.

Aus 1 a) schliesst man, dass bei Lichteintritt ∥ c gelbgrüne Fluorescenzschwingungen nur in der Ebene bc nachweisbar sind und hier ihre grösste Componente ∥ c, eine etwas kleinere ∥ b haben. Ist die Erregerschwingung ∥ a, so ist $b = c$, während sich über a, infolge Ueberdeckung durch die Erscheinung trüber Medien, nichts aussagen lässt. Ist die Erregerschwingung ∥ b, so ist $c > b$.

2. *Eintritt* ∥ *der zweiten Mittellinie a.*

a) *Beobachtung längs der ersten c.* Auf die Erscheinung des gelbgrün fluorescirenden Weges hat die Analysatorstellung keinen nennenswerthen Einfluss; höchstens tritt noch etwas Violett hinzu, wenn die Analysatorebene dem Wege ∥ ist (§ 2). Bei polarisirter Bestrahlung erscheint das Fluorescenzlicht aus Grün und Violett gemischt und am hellsten, wenn die Polarisationsebene mit der Ebene ac der optischen Axen zusammenfällt; viel schwächer, wenn sie ∥ ab ist. Im ersteren Falle

Digitized by Google

erscheint mehr Grün, wenn die Polarisationsebene des Analysators || *b c*, mehr Violett, wenn sie || *a c* ist. Im zweiten Falle hat die Analysatorstellung keinen merklichen Einfluss.

b) *Beobachtung längs b* zeigt den Strahlenweg gelbgrün, wenn die Analysatorebene || *b c*, dagegen violett, wenn sie || *a b*. Also ist letztere Erscheinung wohl wieder nur die der trüben Medien. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Fluorescenz gelbgrün, wenn die Polarisationsebene || *a c*; dagegen erscheint viel minder helles, vorwiegend violettes Licht, wenn sie || *a b* ist. Im ersteren Fall erscheint reineres Gelbgrün, wenn die Polarisationsebene des Analysators || *a b*; dagegen ein mit Violett gemischtes Gelbgrün, wenn sie || *b c*. Im zweiten Fall ist nur schwaches Grün zu sehen, wenn der Analysator || *b c*; nur violett, wenn er || *a b* (§ 2). Hieraus folgt:

Bei Eintritt längs *a* wird stärkere Fluorescenz (gelbgrün) erregt, wenn die erregenden Schwingungen || *b*, als wenn sie || *c* erfolgen. Ist die Erregerschwingung || *b*, so ist $a > b$ (vgl. 2 a); und $c >$ a (?) (vgl. 2 b); folglich $c > a > b$. Ist aber die Erregerschwingung || *c*, so ist $a = b$, aber von geringer Grösse (vgl. 2 a), und $a > c$ (?) (vgl. 2 b); also $a = b > c$ (?).

3. *Eintritt* || *b*.

a) *Beobachtung längs der ersten Mittellinie c.* Der Strahlenweg erscheint nur *violett* und zwar merklich heller, wenn die Polarisationsebene des Analysators ihn in sich aufnimmt. Bei polarisirter Bestrahlung ist die Erscheinung weitaus am hellsten, wenn die Polarisationsebene || *b c*; hält man jetzt den Analysator so, dass seine Polarisationsebene auch in *b c* fällt, so erblickt man allergrösste Helligkeit. Hierbei hat man es also im wesentlichen nur mit der Erscheinung eines trüben Mediums zu thun. Wenn das einfallende Licht || *a b* polarisirt ist, ist das ausgesandte Fluorescenzlicht überwiegend || *a c* polarisirt und wieder nur violett.

b) *Beobachtung längs a.* Die Erscheinung des *gelbgrün* fluorescirenden Weges erleidet bei Drehung Analysators keine merkliche Aenderung. Die Fluorescenz ist bei weitem am hellsten, wenn das einfallende Licht || *b c* polarisirt ist. In diesem Falle liefert die Analysatorstellung || *a b* vielleicht eine etwas grössere Helligkeit als || *a c*. Ist aber das einfallende Licht || *a b* polarisirt, so muss die Analysatorebene || *a c* sein,

Digitized by Google

um gelbgrüne Fluorescenz, wenn auch wenig intensiv, zu zeigen, während bei der Analysatorstellung || *a b* die Fluorescenz viel schwächer und noch durch Violett überdeckt erscheint (infolge der Trübheit des Mediums). — Aus 2 b schliesst man, dass die gelbgrünen Fluorescenzschwingungen || *b* und *c* ziemlich gleich sind. Am stärksten erregen || *a* erfolgende Schwingungen; dabei ist *c* vielleicht ein wenig > *b*. Sind die erregenden Schwinguugen aber || *c*, so ist *b* > *c*, jedoch beide sehr klein.

Gesammt-Ergebniss: Der Umstand, dass der untersuchte Krystall von Weissbleierz zugleich als trübes Medium wirkt, erschwert die Deutung der Beobachtungen in hohem Maasse; daher ist sie unvollständiger, als bei den übrigen Substanzen.

Erregerschwingungen || *a*.

Erregerstrahl längs *c*: *b* = *c*
" " *b*: *c* ein wenig > b (?)

Erregerschwingungen || *b*.

Erregerstrahl längs *c*: *c* > *b*
" " *a*: *c* > *a* > *b c* und *a* wohl nicht sehr verschieden.

Erregerschwingungen || *c*.

Erregerstrahl längs *b*: *b* > *c* beide sehr klein.
" " *a*: *a* = *b* > *c* alle drei nur klein.

Die zur erregenden Schwingung parallele Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen ist nie am grössten, wahrscheinlich sogar stets am kleinsten (analog wie es bei Hornblei gefunden wurde; siehe oben). ***Die grösste Componente ist im allgemeinen || der ersten Mittellinie c, ausser wenn die erregenden Schwingungen dieselbe Richtung haben.***

§ 11. Monoklines System. Rohrzucker. (Fig. 3.)

Mehrere von Hrn. Dr. Wulff (Schwerin) gezüchtete und mir geschenkweise überlassene grosse und völlig wasserhelle Krystalle dienten zur Untersuchung. Sie sind nach der Spaltungsfläche *a* tafelförmig; der grösste hat die Dimensionen $1^1/_2$, $2^1/_2$, $3^1/_2$ cm. Die Ebene der optischen Axen enthält zwei Krystallaxen, nämlich die verticale *c* und die Klinoaxe *a*, während die Krystallaxe *b* auf ihr senkrecht steht. Ich schliff zwei Flächen an: die eine senkrecht zur Axe *b*, die andere

Digitized by Google

senkrecht zur ersten Mittellinie der optischen Axen. Diese Mittellinie M liegt im stumpfen Winkel der Krystallaxen a und c, mit letzterer $67^3/_4{}^0$ bildend. Eine dritte Fläche hätte senkrecht zur zweiten Mittellinie M' stehen sollen; statt ihrer benutzte ich die natürliche Krystallfläche r, deren Stellung nur $3^1/_4{}^0$ von der gewollten abweicht. Die Krystalle sind gänzlich frei von Dichroismus.

1. *Eintritt* || *der ersten Mittellinie M in eine angeschliffene Fläche.*

a) *Besichtigung längs der zweiten M' durch die Fläche r.* Der *grünlich* fluorescirende Strahlenweg ist am hellsten, wenn die Polarisationsebene des Analysators in der optischen Axenebene liegt. Wenn das einfallende Licht in dieser Ebene polarisirt ist, gilt noch dasselbe; wenn es aber senkrecht zu jener Ebene polarisirt ist (|| Mb), so ist die Fluorescenz etwas weniger hell und durch die Analysatorstellung nicht merklich beeinflusst.

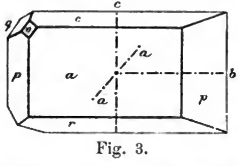


Fig. 3.

b) *Besichtigung längs b durch* die andere angeschliffene Fläche zeigt die grünliche Fluorescenz am hellsten, wenn die Analysatorebene || Mb. Wenn das einfallende Licht in der Ebene der optischen Axen polarisirt ist, so ist die Erscheinung undeutlich; sie ist noch am hellsten, wenn die Analysatorebene || Mb; dagegen fast 0, wenn sie || $M'b$. Ist das einfallende Licht aber || Mb polarisirt, so ist die Fluorescenz am hellsten, wenn die Analysatorebene gleichfalls || Mb ist.

Hiernach sind die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen ganz überwiegend senkrecht zur Ebene der optischen Axen gerichtet.. Ist die Erregerschwingung || b, so ist $b > M$ (vgl. 1a) und $M' > M$, jedoch beide nur klein (vgl. 1b). Also $b > M' > M$. Hier überwiegt b bedeutend, während M fast $= 0$ ist. Wenn aber die Erregerschwingung || M' ist, so ist $b = M$ und von ziemlicher Grösse (vgl. 1a), und $M' > M$ (1b). Also ist $M' > (M = b)$, alle drei ziemlich stark.

2. *Eintritt* || *der zweiten Mittellinie M' in die Fläche r.*

a) *Besichtigung längs der ersten M durch die angeschliffene Fläche.* Der Strahlenweg fluorescirt jetzt *bläulichgrün*, aber

schwach; er ist noch am besten sichtbar, wenn die Polarisationsebene des Analysators in die optische Axenebene fällt. Ist das einfallende Licht in irgend einem Azimuth polarisirt, so gilt noch dasselbe.

b) *Besichtigung längs b durch die andere angeschliffene Fläche.* Der bläulichgrün fluorescirende Strahlenweg ist sehr schwach sichtbar; die Analysatorstellung hat keinen Einfluss. Ist das einfallende Licht in der Ebene der optischen Axen polarisirt, so ist der fluorescirende Strahlenweg nach dieser Richtung hin überhaupt nicht zu sehen; ist es aber $\parallel M'b$ polarisirt, so ist er schwach sichtbar, doch scheinbar völlig unpolarisirt.

Also wird durch den zu M' parallelen Strahl nur schwache bläulichgrüne Fluorescenz geweckt, deren Schwingungen fast ausschliesslich $\parallel b$ erfolgen. Erregerschwingungen $\parallel b$ erwecken wesentlich nur gleichgerichtete Schwingungen der fluorescirenden Theilchen; denn nach 2a) ist b viel $> M'$ und $M = M'$ merklich $= 0$. Sind die Erregerschwingungen $\parallel M$, so ist wiederum b viel $> M'$ und $M = M'$ sehr klein.

3. *Eintritt* $\parallel b$ *durch die angeschliffene Fläche.*

a) *Besichtigung längs M' durch die Fläche r.* Der bläulichgrün fluorescirende Strahlenweg erscheint am hellsten, wenn die Analysatorebene $\parallel M'b$. Ist das eintretende Licht in der Ebene Mb polarisirt, so ist die Fluorescenz schwach und nicht merklich polarisirt. Ist es aber $\parallel M'b$ polarisirt, so ist die grüne Fluorescenz sehr hell, wenn die Analysatorebene gleichfalls $\parallel M'b$ ist; dagegen fast 0, wenn letztere Ebene in die optische Axenebene MM' fällt.

b) *Besichtigung längs M durch die angeschliffene Fläche.* Die Fluorescenz ist am hellsten, wenn die Ebene des Analysators $\parallel Mb$. Ist das einfallende Licht in dieser Ebene polarisirt, so ist die Analysatorstellung von zwar nicht grossem, aber doch unverkennbarem Einfluss. Grösste Helligkeit zeigt sich, wenn beide Polarisationsebenen zusammenfallen. Ist das eintretende Licht $\parallel M'b$ polarisirt, so giebt dieselbe Analysatorstellung wie vorher grösste Helligkeit, die aber die kleinste nicht viel übertrifft. Somit folgt:

Wenn die Erregerschwingungen $\parallel M'$ sind, so ist $M = b$ und sehr klein (3a) und $M' > b$, jedoch nicht sehr verschieden

Digitized by Google

(3b); also $M' > (b = M)$, alle drei nicht gross. Ist aber die Erregerschwingung $\| M$, so ist M viel $> b$ (letzteres fast 0) (3a), und M' nicht viel $> b$; also M viel $> M' > b$, letztere beide wenig verschieden.

Gesammtergebniss:

Erregerschwingungen $\| b$.

Erregerstrahl längs M: $b > M' > M$, hier ist b sehr gross, M fast 0.
" " M': b ist merklich allein vorhanden.

Erregerschwingungen $\| M$.

Erregerstrahl längs M': b viel $> (M' = M)$, letztere sehr klein.
" " b: M viel $> M' > b$, letztere beide wenig verschieden.

Erregerschwingungen $\| M'$.

Erregerstrahl längs M: $M' > (M = b)$, alle drei ziemlich gross.
" " b: $M' > (M = b)$, alle drei klein und wenig verschieden.

Im Rohrzucker ist also fast immer jene Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen am grössten, welche der Erregerschwingung $\|$ ist; am auffälligsten ist dies für die zur optischen Axenebene senkrechten Erregerschwingungen, welche fast nur gleichgerichtete erwecken. Nur wenn die Erregerschwingungen $\| M$, während der Strahl längs M' verläuft, überwiegt die b-Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen die beiden anderen Componenten sehr erheblich. So zeigt sich, dass überhaupt die zur Ebene der optischen Axen senkrechten Fluorescenzschwingungen am leichtesten zu Stande kommen.

§ 12. Triklines System. Cyanit.

Zur Verfügung stand mir ein der k. bayer. Staatssammlung gehöriger säulenförmiger Krystall von etwa 5 cm Länge, 1,5 cm Breite, 0,8 cm Dicke, begrenzt im wesentlichen von drei Flächen der Säulenzone, während die Enden unregelmässig abgebrochen sind. Die erste Mittellinie M der optischen Axen steht nahe senkrecht zur Hauptspaltungsfläche, durch welche der Krystall breitsäulenförmig ist. Die zweite Mittellinie M' liegt also fast in dieser Fläche und macht etwa 30° mit der Säulenkante (d. h. der Richtung der Krystallaxe c), und zwar im spitzen Winkel der Krystallaxen b und c. Die zur optischen

Digitized by Google

Axenebene senkrechte Richtung sei s genannt. Der Krystall ist stark pleochroitisch; denn blickt man mit der dichroskopischen Lupe ‖ der Hauptspaltungsfläche durch die schmale Säulenseite, so ist das ‖ c polarisirte Bild gelb, das andere tief blau; blickt man durch die Hauptspaltungsfläche, so ist das ‖ c polarisirte etwas weniger tiefblau als das $\perp$ c polarisirte. Der Krystall fluorescirt dunkel purpurroth; doch sind die Beobachtungen schwierig und daher nicht sehr genau, weil diese Farbe das Auge schnell ermüdet, und weil sie mit dem erregenden Violett eine gewisse Verwandtschaft besitzt. Zudem sind die Beobachtungen unvollständig, weil es weder gelang, den erregenden Strahl nahe ‖ der Säulenaxe in den Krystall eintreten zu lassen, noch auch in dieser Richtung zu visiren.

1. *Eintritt ‖ der ersten Mittellinie M durch die Hauptspaltungsfläche.*

Besichtigung längs der zur optischen Axenebene senkrechten Richtung s durch eine Säulenkante. Die durch unpolarisirte Bestrahlung erregte rothe Fluorescenz ist am hellsten zu sehen, wenn die Polarisationsebene des Analysators ‖ $M' s$. Die Fluorescenz ist bei weitem am stärksten, wenn das Erregerlicht in der Ebene der optischen Axen polarisirt ist. Dann zeigt obige Analysatorstellung etwas grössere Helligkeit als die dazu senkrechte.

Also weitaus am stärksten erregen Schwingungen ‖ s, d. h. senkrecht zur optischen Axenebene; dann ist M etwas $> M'$.

2. *Eintritt senkrecht zur optischen Axenebene ‖ s durch eine Säulenkante.*

Besichtigung längs M durch die Hauptspaltungsfläche. Hellste Fluorescenz erscheint, wenn die Polarisationsebene des Analysators mit der Ebene der optischen Axen zusammenfällt. Bei polarisirter Bestrahlung tritt die rothe Fluorescenz weitaus am deutlichsten auf, wenn die Polarisationsebene des Polarisators ‖ $M' s$, und dann ist sie am hellsten bei der eben genannnten Analysatorstellung. Ist aber das einfallende Licht ‖ $M s$ polarisirt, so zeigt sich nur blauviolettes Erregerlicht.

Also wirken Schwingungen ‖ M' überhaupt nicht merklich fluorescenzerweckend; am stärksten hingegen Schwingungen ‖ M. Alsdann ist $s > M'$.

Digitized by Google

Gesammtergebniss:

Erregerschwingungen $\| s$.

Erregerstrahl längs M: M etwas $> M'$ (vgl. 1).

Erregerschwingungen $\| M$.

Erregerstrahl längs s: $s > M'$ (vgl. 2).

Erregerschwingungen $\| M'$.

Erregerstrahl längs M: M vielleicht $> M'$, beide sehr klein? (vgl. 1).

" " s: $M = M' = 0$ (?)

Im ganzen scheint immer $M > s > M'$. Ferner zeigt sich, dass Schwingungen $\| M'$ überhaupt kaum merkliche Fluorescenz erregen.

§ 13. **Resultate.**

Im Vorhergehenden ist gezeigt, dass alle untersuchten Krystalle, welche doppelbrechend und mit Fluorescenz begabt sind, nach verschiedenen Richtungen hin mehr oder weniger vollkommen polarisirtes Licht aussenden. Schon früher ist, wie eingangs erwähnt, eine Reihe anderer krystallisirter Substanzen als mit polarisirter Fluorescenz begabt erkannt worden. Da nun bisher keine Ausnahme gefunden wurde, so scheint folgender Satz, der übrigens aus allgemeinen krystallphysikalischen Erwägungen eine gewisse innere Wahrscheinlichkeit besitzt, auch experimentell hinreichend festgestellt zu sein:

Die polarisirte Fluorescenz ist eine allgemeine Eigenschaft aller doppelbrechenden fluorescenzfähigen Krystalle.

Aus der Polarisation des Fluorescenzlichtes schliesst man auf jene Richtungen, nach welchen die fluorescirenden Theilchen mehr oder weniger leicht in (lichtaussendende) Schwingungen versetzt werden können (§ 1 und § 3, 1 a), oder nach welchen hin sie vielleicht immer schon in Schwingungen begriffen sind. Um aus der erschlossenen Grössenfolge der Schwingungscomponenten die Schwingungsbahnen selber abzuleiten, würden erstens Messungen des Grössenverhältnisses der Componenten, — also photometrische Messungen — erforderlich sein, zweitens aber die Ermittelung ihrer Phasenunterschiede, zu welcher jedoch erst ein Weg gefunden werden müsste.

Die dichroitische Fluorescenz mancher Substanzen (Hyacinth nach Maskelyne, Beryll u. a.) beruht darauf, dass die

Digitized by Google

Schwingung eines fluorescirenden Theilchens im allgemeinen die Resultante von mehreren, in verschiedenen Ebenen stattfindenden Schwingungen ist, welche — zufolge der Anordnung der Krystallbausteine — verschieden sind nach Periode und Amplitude, also nach Farbe und Intensität. Durch Anwendung des Nicol gelangt unter Umständen eine einzelne dieser Theilschwingungen allein oder doch vorwiegend zur Wahrnehmung.

Im besonderen lieferten die 10 untersuchten Substanzen folgende Hauptergebnisse:

Optisch-einaxige Krystalle.

Im *Kalkspath* haben die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen ihre grösste Componente parallel der optischen Axe. Auch wird die Fluorescenz durch Schwingungen von dieser Richtung am stärksten erregt. Von allen zu ihr senkrechten Richtungen ist keine ausgezeichnet.

Im *Apatit* schwingen die fluorescirenden Theilchen merklich nur senkrecht zur optischen Axe; auch wird die Fluorescenz am stärksten durch Schwingungen solcher Richtungen erweckt.

Beryll fluorescirt dichroitisch. Die zur optischen Axe senkrechten Schwingungen sind blau, die parallelen rothviolett. Bei einem anderen Exemplar ist es gerade umgekehrt. Beim Smaragd sind diese Farben roth und blauviolett.

Im *Vesuvian* haben die Fluorescenzschwingungen etwas grössere Componenten senkrecht als parallel zur Axe; auch werden sie am stärksten durch erstere erregt. Schwingungen des Erregerlichts, die parallel, bez. senkrecht zur Axe sind, rufen überwiegend gleichgerichtete Fluorescenzschwingungen hervor.

Im *Hornblei* sind die Fluorescenzschwingungen am stärksten senkrecht zur Axe. Erregerschwingungen parallel der Axe rufen am stärksten Fluorescenzschwingungen senkrecht zur Axe hervor, und umgekehrt.

Optisch-zweiaxige Krystalle.

Im *Topas* erfolgen die Fluorescenzschwingungen nur in der Ebene der optischen Axen; die Hauptcomponente ist parallel der ersten Mittellinie.

Digitized by Google

Im *Arragonit* ist immer jene Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen am grössten, die parallel zur Erregerschwingung ist; doch geschehen die Schwingungen parallel der ersten Mittellinie am schwierigsten, die beiden dazu senkrechten fast gleich leicht, am leichtesten indessen die zur optischen Axenebene senkrechte.

Im *Weissbleierz* ist die zur Erregerschwingung parallele Schwingungscomponente der fluorescirenden Theilchen *nie* am grössten, wahrscheinlich sogar stets am kleinsten (vgl. Hornblei).

Im *Rohrzucker* ist fast immer jene Schwingungscomponente am grössten, die zur Erregerschwingung parallel ist; jedoch erfolgen die Schwingungen bei weitem am leichtesten senkrecht zur Ebene der optischen Axen.

Im *Cyanit* ist die kleinste Componente der Fluorescenzschwingungen immer parallel der zweiten Mittellinie der optischen Axen. Erregerschwingungen von dieser Richtung erwecken überhaupt kaum merkliche Fluorescenz.

Digitized by Google

2. *Ueber Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper; von F. Paschen.*

Erste Mittheilung.

(Hierzu Taf. II Fig. 1—4).

Nach Kirchhoff lässt sich die Intensität E einer Strahlung, welche durch die Temperatur verursacht ist, mittelst der Absorption a durch die Relation $E = e \, . \, a$ zurückführen auf eine einzige Function e von der Wellenlänge und der Temperatur. Diese Emissionsfunction, das Verhältniss zwischen der Intensität der Emission und der Absorption eines beliebigen strahlenden Körpers stellt die Intensität der Emission eines idealen Körpers dar, der keinerlei Licht reflectirt und jegliches Licht absorbirt, und den man als absolut schwarzen Körper bezeichnet. Kirchhoff vermuthet, dass die Emissionsfunction einfachen Gesetzen unterliege, da sie eine allen Körpern gemeinsame Eigenschaft vorstellt. Ueber diese Function wissen wir nach den Untersuchungen Langley's, dass sie bei constanter Temperatur mit wachsender Wellenlänge zunächst wächst, ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt. Mit wachsender Temperatur und constanter Wellenlänge nimmt die Function ebenfalls zu, und zwar nach Langley so, dass die Intensität kleinerer Wellenlängen schneller wächst, als die langer. Das Maximum der Langley'schen Curven verschiebt sich deutlich mit wachsender Temperatur nach kleineren Wellenlängen.

Der exacten empirischen Forschung über diesen Gegenstand ist zunächst eine mathematische Formulirung dieser und anderer Thatsachen gefolgt. H. F. Weber[2]) stellt folgende Formel auf:

$$J = \frac{C}{\lambda^2} e^{aT - \frac{1}{b^2 T^2 \lambda^2}}. \tag{1}$$

---

1) S. P. Langley, Ann. Chim. et Phys. VI. 9. p. 469. 1886.

2) H. F. Weber, Berl. Sitzungsber. 2. p. 933. 1888.

λ = die variable Wellenlänge, T = die variable absolute Temperatur, J = die variable Intensität der Strahlung, c, a, b = Constanten.

M. W. Michelson[1]) macht gewisse Annahmen über die Art der Wärmebewegung der kleinsten Theilchen eines Körpers und folgert als Emissionsfunction:

$$J = c\, T^{3/2}\, e^{-\frac{a}{T \lambda^2}}\, \lambda^{-6}. \tag{2}$$

Bezeichnungen wie in (1), c, a sind andere Constanten, als in (1).

Lord Rayleigh[2]) giebt der Weber'schen Formel als der einfacheren und plausibeleren den Vorzug.

R. v. Kövesligethy[3]) gibt eine Ableitung für Formeln der Emissionsfunction, welche sich durch folgende Formel zusammenfassen lassen:

$$J = c\, T^4 \frac{\lambda^2}{(\lambda^2 T^2 + a)^2}. \tag{3}$$

Bezeichnungen wie in (1) und (2), c und a sind Constanten.

Zum besseren Vergleich untereinander und mit den zu behandelnden Messungen geben wir diesen Formeln folgende Gestalt: Es sei $J_{\lambda T}$ die Intensität einer beliebigen Wellenlänge λ und einer beliebigen Temperatur T, $J_{\lambda_m T}$ die Intensität derselben Temperatur T, aber derjenigen Wellenlänge λ_m, für welche $J_{\lambda T}$ bei constantem T den Maximalwerth erreicht. Es folgt aus Weber's Formel:

$$\frac{J_{\lambda T}}{J_{\lambda_m T}} = \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2 e^{-\left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2 + 1}, \tag{1a}$$

aus Michelson's Formel:

$$\frac{J_{\lambda T}}{J_{\lambda_m T}} = \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^6 e^{-3\left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2 + 3}, \tag{2a}$$

aus Kövesligethy's Formel:

$$\frac{J_{\lambda T}}{J_{\lambda_m T}} = \frac{4\left(\frac{\lambda}{\lambda_m}\right)^2}{\left\{\left(\frac{\lambda}{\lambda_m}\right)^2 + 1\right\}^2}. \tag{3a}$$

1) M. W. Michelson, Journ. de Phys. II. 6. p. 467. 1887.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 27. p. 460. 1889.

3) R. v. Kövesligethy, Grundzüge einer theor. Spectralanalyse. Halle 1890.

Digitized by Google

Nach allen 3 Formeln ist mithin das Verhältniss $J_{\lambda T}/J_{\lambda_m T}$ nur abhängig von λ/λ_m, und das einzige, allen Temperaturen gemeinsame Gesetz enthält keine specifische Constante mehr. Michelson's Gesetz erscheint als dritte Potenz des Weber'schen, Köveslighety's Gesetz ist ein ganz anderes (vgl. Fig. 4 und p. 473). Die Abhängigkeit der Intensität $J_{\lambda_m T}$ von T gestaltet sich folgendermaassen:

nach Weber:

$$J_{\lambda_m T} = c\, T^2 e^{a T - 1}, \tag{1b}$$

nach Michelson:

$$J_{\lambda_m T} = c\, T^{9/2}, \tag{2b}$$

nach Köveslighety:

$$J_{\lambda_m T} = c\, T^2. \tag{3b}$$

Die Beziehung zwischen λ_m und T ist folgende:

nach Weber:

$$\lambda_m \,.\, T = c, \tag{1c}$$

nach Michelson:

$$\lambda_m^2 \,.\, T = c, \tag{2c}$$

nach Köveslighety:

$$\lambda_m \,.\, T = c. \tag{3c}$$

Im Gegensatz zu diesen Formeln, welche auf zweifelhafter Grundlage abgeleitet sind oder einer Ableitung überhaupt entbehren, gründet sich eine Erörterung von W. Wien[1]) auf Folgerungen aus der electromagnetischen Lichttheorie, den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und das Doppler'sche Princip und folgert unter der Annahme des Stefan'schen Gesetzes für die Gesammtstrahlung, welches von Boltzmann auf ähnlicher Grundlage abgeleitet ist, einige Gesetzmässigkeiten, die sich analog den letzten Formulirungen folgendermaassen darstellen lassen:

---

1) W. Wien, Berliner Sitzungsber. **6.** p. 55. 1893.

Digitized by Google

Wien's Gesetze:

(4a) $$\frac{J_{\lambda T}}{J_{\lambda_m T}}$$

ist für alle Temperaturen die gleiche Function $f(\lambda/\lambda_m)$ von λ/λ_m. Diese Function selber folgt nicht aus den gemachten Voraussetzungen.

(4b) $$J_{\lambda_m T} = c \, . \, T^5.$$

(4c) $$\lambda_m \, . \, T = \text{const.}$$

Formel (4a) würde jeder der Formeln (1a), (2a), (3a) entsprechen, (4c) würde nach Weber und Kövesligethy erfüllt sein.

Keine der erwähnten Formeln hat bisher eine einwandfreie experimentelle Bestätigung erfahren. Die Langley'sche Curve für 178° C, welche Weber in Uebereinstimmung mit seiner Formel findet, verläuft ganz anders, als Weber meint, wenn man sie auf Grund der jetzt besser bekannten Dispersion des Steinsalzes richtig berechnet.[1]) Die von Michelson aufgeführten Werthe der Wellenlängen λ_m der Maxima der Langley'schen Curven entsprechen den Maximen der prismatischen Energiecurven und erhalten bei ihrer Umrechnung auf die normale Scale so erheblich andere Werthe, dass die von Michelson betonte Gesetzmässigkeit verschwindet. Aehnlich steht es mit Kövesligethy's Verwerthung von Mouton's und Langley's Beobachtungen.

In der Hoffnung, durch eine umfassendere und genauere Wiederholung der Experimente Langley's die Skizze, welche Langley's Arbeiten von der Emissionsfunction entworfen haben, zu vervollständigen, unternahm ich eine Reihe von Messungen über die Energiespectra fester Körper bei verschiedenen Temperaturen. Mein Plan war der, verschiedene Oberflächen, reflectirende und schwärzere, strahlen zu lassen und nach Gesetzmässigkeiten zu suchen, welche entweder allen gemeinsam sind, oder welche um so mehr zu Tage treten, je näher der Körper dem absolut schwarzen Körper kommt.

1) Vgl. F. Paschen, Astrophys. Journ. (2). 3. p. 150. 1896.

Digitized by Google

Allgemeines über die Versuchsanordnung und Beobachtung.

Der zu untersuchende Körper befand sich auf einem Platinbande, welches durch einen constanten Strom erhitzt ward, und dessen Temperatur ein Thermoelement angab, vor dem Spalt eines Spectralapparates, dessen Fadenkreuz durch einen schmalen Bolometerstreifen ersetzt war. Das Spectrobolometer ist genau dasselbe, welches in meinen früheren Arbeiten über die Emission und Absorption der Gase und über die Dispersion des Fluorits benutzt ist.[1]) Die Anordnung war in keiner Weise anders, als bei der Dispersionsbestimmung, sodass die Wellenlängen, welche bei dieser Arbeit im erzeugten Spectrum festgelegt waren, keinerlei constante Fehler haben konnten.

Die Messung der Temperatur mit dem Thermoelemente ist ebenfalls früher[2]) eingehend beschrieben. Das Platin-Platinrhodium-Element war durch die bekannten Temperaturen des siedenden Wassers, Anilins, Schwefels, des schmelzenden Silbers, Goldes, Palladium und Platin geaicht und wurde während jeder Messung controllirt. Eine neue Aichung am Schlusse aller Messungen, bei welcher auch der Schmelzpunkt des reinen Natriumchlorids, der von V. Meyer, Riddle und Lamb zu 815,4° C. bestimmt ist[3]), herangezogen wurde, befand sich in völliger Uebereinstimmung mit der anfänglichen Aichung. Das strahlende Platinblech war um seine verticale Mittellinie gefaltet und herumgeklappt, so dass es aus zwei übereinander gelegten Blechen von je 0,1 mm Dicke bestand. In den Zwischenraum zwischen diesen beiden Blechen war die Schmelzstelle des Thermoelementes eingeführt. Ein vom Erhitzungsstrome herrührender Zweigstrom, der ebenfalls durch den Kreis des Thermoelementes verlief und durch geeignete Einführung der Schmelzstelle in den Zwischenraum möglichst herabgemindert ward, wurde durch Commutiren des Erhitzungsstromes eliminirt. Da der Zweigstrom völlig constant blieb, wenn die

1) F. Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 409. 1893; **51.** p. 1. 1894; **52.** p. 209. 1894; **53.** p. 301. 1894; **56.** p. 762. 1895.

2) F. Paschen, Wied. Ann. **48.** p. 272. 1893; **49.** p. 50. 1893.

3) V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutschen chem. Ges. **27.** p. 3129. 1894.

Digitized by Google

Blechwände fest an die Schmelzstelle gepresst waren, entstanden bei diesem Verfahren keine Fehler. Die gemessenen Temperaturen dürften bis 800° um weniger als 5°, und bei 1100° um weniger als 10° fehlerhaft sein. Ueber die Fehler bei höheren Temperaturen kann ich nichts sagen, da die Schmelzpunkte des Palladiums und Platins bisher nicht luftthermometrisch bestimmt sind.

Die untersuchten Körper waren Platin, Russ, Eisenoxyd, Kupferoxyd und Graphit. Sie befanden sich theilweise in Form von sehr feinen und fest haftenden Niederschlägen auf der strahlenden Fläche des Platinstreifens oder hatten eine andere Anordnung. Näheres darüber wird bei Besprechung der Messungen an den einzelnen Körpern mitgetheilt.

Die Beobachtungen können entsprechend den 3 Variabeln: Intensität, Wellenlänge und Temperatur leicht auf zwei von einander unabhängige Weisen gemacht werden. Erstens lässt man T constant, indem man den Strom, der das strahlende Blech erhitzt, so gut es mit einer Accumulatorenbatterie grosser Capacität angeht, constant hält, und vergleicht die Galvanometerausschläge, welche der Bolometerstreif an verschiedenen Spectralstellen verursacht. Diese Curven, welche $J_{\lambda T}$ als Function von λ darstellen, sollen der Kürze halber „Energiespectren" oder auch „Energiecurven" genannt werden. Zweitens lässt man λ constant, indem der Bolometerstreif an einer Stelle des Spectrum bleibt, und vergleicht die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Galvanometerausschläge. Diese Curven, welche $J_{\lambda T}$ als Function von T darstellen, sollen hier nach dem Vorgange von Nichols[1]) „isochromatische Curven" oder „Isochromatics" genannt werden. Für jeden Körper sind sowohl eine Reihe Energiespectren, als auch eine Reihe isochromatischer Curven beobachtet. Die eine Art Curven ergänzt und controllirt die anderen.

Ueber die Berechnung der Beobachtungen.

Es genügt, die Berechnung der Energiespectren genauer zu besprechen, da diejenige der Isochromatics daraus ebenfalls leicht ersichtlich ist.

1) E. L. Nichols, Am. Journ. of Sc. a. A. 3. 5. (18.) p. 465. 1879.

Digitized by Google

Die Beobachtung ergiebt die Intensitäten des prismatischen Spectrum abhängig von den Minimalablenkungen des Flussspathprisma. Führt man statt der Minimalablenkung δ des Prisma die entsprechenden Wellenlängen λ ein und dividirt den beobachteten Galvanometerausschlag durch $d\lambda/d\delta$, so erhält man das normale Energiespectrum, in welchem die in einem gleich bleibenden Intervall von Wellenlängen enthaltene Energie in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge betrachtet wird. Dieses Spectrum habe ich aus den Beobachtungen berechnet (vgl. p. 484—486).

Nach meinen Dispersionsbestimmungen ergab sich die folgende Formel zwischen dem Brechungsexponenten des Flussspathes und der Wellenlänge λ:

$$n^2 = a^2 + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - k\lambda^2 - h\lambda^4.$$

Constanten, falls die λ nach $\mu = 0{,}001$ mm gezählt werden:

$a^2 = 2.03882$, $k = 0.00319987$,
$\lambda_2^2 = 0.007706$, $h = 0.0000029160$,
$M_2 = 0.00621828$.

Aus ihr folgt:

$$\frac{dn}{d\lambda} = -\frac{1}{n}\left\{\frac{M_2\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_2^2)^2} + k\lambda + 2h\lambda^3\right\}.$$

Aus der bekannten Relation zwischen dem Brechungsexponenten n, der Minimalablenkung δ und dem Prismenwinkel φ folgt:

$$\frac{dn}{d\delta} = \frac{1}{2}\,\frac{\cos\frac{1}{2}(\varphi + \delta)}{\sin\frac{1}{2}\varphi} \cdot \frac{1}{60 \times 57{,}2959},$$

falls die $d\delta$ nach Minuten gerechnet werden. Aus diesen beiden Formeln folgt:

$$\frac{d\lambda}{d\delta} = \frac{dn}{d\delta} \Big/ \frac{dn}{d\lambda}\left[\frac{\mu}{\min}\right].$$

Da die Prismenflächen an den verschiedenen Spectralstellen eine verschiedene Neigung gegen das einfallende und austretende Licht haben, ist nach Fresnel's Gesetzen das aus dem Prisma heraustretende Licht J^1 mit dem in das Prisma eintretenden J durch folgende Formel verknüpft:

$$J^1 = J\left\{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2\frac{\delta}{2}}{\sin^2\left(2r + \frac{\delta}{2}\right)} + \frac{tg^2\frac{\delta}{2}}{tg^2\left(2r + \frac{\delta}{2}\right)}\right)\right\}^2.$$

Digitized by Google

δ ist die Minimalablenkung, r ist der Winkel zwischen der Richtung des im Prisma verlaufenden Strahls und der Normalen auf einer der Prismenflächen. r hat bei einem Prisma von 60^0 also die Grösse 30^0. Durch den Klammer-Ausdruck ist die beobachtete Intensität J^1 zu dividiren, um die Veränderlichkeit des reflectirten Lichtes zu eliminiren.

Zur Abbildung des Spectrum dienten in meinem Apparate zwei silberne Concavspiegel, welche nach Langley und H. Rubens Licht verschiedener Wellenlänge in verschiedenem Maasse reflectiren. Es wurde zur Eliminirung der Veränderlichkeit dieser Reflexion der Verlust an Intensität, der durch zweimalige Reflexion zu Stande kommt, nach den Zahlen von Rubens[1]) berechnet, graphisch aufgetragen und durch eine glatte Curve dargestellt. Da diese Curve nur bis $3\,\mu$ beobachtet ist, hier aber noch nicht alles Licht reflectirt wird, verlängerte man das letzte Ende der Curve bis $7\,\mu$ durch einen geraden Strich. Dieses Verfahren, dessen Wirkung übrigens ziemlich belanglos ist, schien erwünscht, um keine Discontinuität in den beobachteten Curvenzug des Energiespectrum hineinzubringen. Aus der Curve entnahm man die Zahlen, welche zu denjenigen Factoren führten, die die beobachtete Intensität von der Veränderlichkeit dieser Reflexion befreien.

Das für die Temperatur T beobachtete Energiespectrum ist die Differenz zweier Energiespectren $J_{\lambda T} - J_{\lambda T'}$, wo T' die Temperatur des Schirms vor dem Spalt des Spectralapparates ist, und die Energiespectren solche sind, wie man erhalten würde, wenn der Schirm, dessen Strahlung bei den Messungen als Nullpunkt der Strahlung gilt, die absolute Temperatur Null hätte. Es muss mithin die beobachtete Intensität des Energiespectrum um $J_{\lambda T'}$ vermehrt werden, um $J_{\lambda T}$, das auf den absoluten Nullpunkt bezogene Energiespectrum, zu ergeben. Aus dem Schlusse der vorliegenden Mittheilung (p. 484) wird hervorgehen, wie man $J_{\lambda T'}$ mit genügender Genauigkeit berechnen kann.

Um die Wirkung jeder dieser Correctionen zu zeigen, sei ein Beispiel ausführlicher besprochen.

1) H. Rubens, Wied. Ann. **37**. p. 254. 1889.

Digitized by Google

Tabelle I.

Beobachtung und Berechnung des zu $T = 437°$ C. oder 710° abs. Temperatur gehörigen Energiespectrums.

Empfindlichkeit E des Bolom. = 462,1 mm, Temp. T' des Schirmes 15,2° C.

$\log \lambda$	0,7962	0,7080	0,7007	0,6931	0,6852	0,6766
$\lambda(\mu)$	6,254	5,105	5,020	4,933	4,844	4,749
δ	27°23′,9	28°39′,9	28°44′,9	28°49′,9	28°54′,9	28°59′,9
n	186,2	351,7	367,9	385,9	402,8	421,2
$\log n$	2,2700	2,5461	2,5657	2,5865	2,6051	2,6245
$4 + \log d\lambda/d\delta$	2,1321	2,2294	2,2372	2,2454	2,2539	2,2625
	0,1379	0,3167	0,3285	0,3411	0,3512	0,3620
$\log r$	0,0291	0,0315	0,0317	0,0318	0,0320	0,0322
$\log R$	0,0047	0,0083	0,0085	0,0089	0,0091	0,0095
	0,1717	0,3565	0,3687	0,3818	0,3923	0,4037
$J_{\lambda T} - J_{\lambda T'}$	1,485	2,272	2,337	2,409	2,468	2,534
$J_{\lambda T'}$	0,0134	0,0074	0,0069	0,0064	0,0060	0,0055
$J_{\lambda T}$	1,498	2,279	2,344	2,415	2,474	2,540
$\log J_{\lambda T}$	0,1755	0,3577	0,3699	0,3829	0,3934	0,4048

$\log \lambda$	0,6685	0,6595	0,5964	0,5890	0,5812	0,5734
$\lambda(\mu)$	4,661	4,565	3,948	3,882	3,813	3,744
δ	29°4′,9	29°9′,9	29°39′,9	29°42′,9	29°45′,9	29°48′,9
n	442,3	461,4	597,7	618,6	633,4	649,5
$\log n$	2,6457	2,6641	2,7765	2,7914	2,8017	2,8126
$4 + \log d\lambda/d\delta$	2,2716	2,2811	2,3469	2,3544	2,3622	2,3710
	0,3741	0,3830	0,4296	0,4370	0,4395	0,4416
$\log r$	0,0324	0,0325	0,0334	0,0335	0,0336	0,0337
$\log R$	0,0098	0,0101	0,0123	0,0124	0,0127	0,0130
	0,4163	0,4256	0,4753	0,4829	0,4858	0,4883
$J_{\lambda T} - J_{\lambda T'}$	2,608	2,664	2,987	3,040	3,061	3,078
$J_{\lambda T'}$	0,0051	0,0045	0,0021	0,0019	0,0017	0,0015
$J_{\lambda T}$	2,613	2,669	2,989	3,042	3,063	3,080
$\log J_{\lambda T}$	0,4171	0,4263	0,4755	0,4832	0,4861	0,4886

$\log \lambda$	0,5649	0,5563	0,5472	0,5377	0,5273	0,5169
$\lambda(\mu)$	3,672	3.600	3,526	3,449	3,368	3,288
δ	29°51′,9	29°54°,9	29°57′,9	30°0′,9	30°3′,9	30°6′,9
n	665,7	678,7	694,4	705,9	714,4	719,6
$\log n$	2,8233	2,8317	2,8416	2,8487	2,8539	2,8571
$4 + \log d\lambda/d\delta$	2,3790	2,3875	2,3965	2,4057	2,4158	2,4260
	0,4443	0,4442	0,4451	0,4430	0,4381	0,4311
$\log r$	0,0338	0,0339	0,0340	0,0341	0,0342	0,0343
$\log R$	0,0133	0,0136	0,0138	0,0140	0,0144	0,0146
	0,4904	0,4917	0,4929	0,4911	0,4867	0,4800
$J_{\lambda T} - J_{\lambda T'}$	3,039	3,102	3,111	3,098	3,067	3,020
$J_{\lambda T'}$	0,0013	0,0012	0,0010	0,0009	0,0008	0,0007
$J_{\lambda T}$	3,094	3,103	3,112	3,099	3,068	3,021
$\log J_{\lambda T}$	0,4906	0,4918	0,4931	0,4913	0,4868	0,4801

Digitized by Google

$\log \lambda$	0,5066	0,4955	0,4836	0,4710	0,4574	0,4431
$\lambda (\mu)$	3,211	3,130	3,045	2,958	2,867	2,774
δ	30° 9′,9	30° 12′,9	30° 15′,9	30° 18′,9	30° 21′,9	30° 24′,9
n	724,0	724,5	721,5	709,6	686,7	651,1
$\log n$	2,8597	2,8600	2,8582	2,8510	2,8368	2,8137
$4 + \log d\lambda/d\delta$	2,4365	2,4469	2,4584	2,4711	2,4831	2,4958
	0,4232	0,4150	0,3998	0,3799	0,3537	0,3179
$\log r$	0,0344	0,0345	0,0346	0,0347	0,0347	0,0349
$\log R$	0,0149	0,0152	0,0155	0,0159	0,0161	0,0165
	0,4725	0,4628	0,4499	0,4305	0,4046	0,3639
$J_{\lambda T} - J_{\lambda T'}$	2,968	2,903	2,818	2,694	2,539	2,340
$J_{\lambda T'}$	0,0006	0,0005	0,0004	0,0004	0,0003	0,002
$J_{\lambda T}$	2,969	2,904	2,818	2,694	2,539	2,340
$\log J_{\lambda T}$	0,4727	0,4630	0,4500	0,4306	0,4046	0,3693

$\log \lambda$	0,4281	0,4118	0,3940	0,3754	0,3552	0,3330
$\lambda (\mu)$	2,680	2,581	2,477	2,374	2,266	2,153
δ	30° 27′,9	30° 30′,9	30° 33′,9	30° 36′,9	30° 39′,9	30° 42′,9
n	614,6	601,8	589,3	563,2	515,9	457,4
$\log n$	2,7886	2,7795	2,7703	2,7507	2,7125	2,6603
$4 + \log d\lambda/d\delta$	2,5090	2,5231	2,5380	2,5547	2,5687	2,5846
	0,2796	0,2564	0,2323	0,1960	0,1438	0,0757
$\log r$	0,0350	0,0351	0,0352	0,0353	0,0354	0,0355
$\log R$	0,0169	0,0171	0,0176	0,0181	0,0187	0,0192
	0,3315	0,3086	0,2851	0,2494	0,1979	0,1304
$J_{\lambda T} - J_{\lambda T'}$	2,145	2,035	1,928	1,776	1,577	1,350
$J_{\lambda T'}$	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$J_{\lambda T}$	2,145	2,035	1,928	1,776	1,577	1,350
$\log J_{\lambda T}$	0,3315	0,3086	0,2851	0,2494	0,1979	0,1304

$\log \lambda$	0,3083	0,2812
$\lambda (\mu)$	2,034	1,911
δ	30° 45′,9	30° 48′,9
n	381,3	311,1
$\log n$	2,5812	2,4929
$4 + \log d\lambda/d\delta$	2,6004	2,6154
	0,9808 − 1	0,8775 − 1
$\log r$	0,0356	0,0357
$\log R$	0,0198	0,0205
	0,0362	0,9337 − 1
$J_{\lambda T} - J_{\lambda T'}$	1,087	0,8584
$J_{\lambda T'}$	0,0000	0,0000
$J_{\lambda T}$	1,087	0,8584
$\log J_{\lambda T}$	0,0362	0,9337 − 1

Digitized by Google

Die Bedeutung der Bezeichnungen ist folgende:

λ Wellenlänge in μ nach den Beobachtungen der Dispersion,

δ Minimalablenkungen (beoachtet),

n Galvanometerausschlag (beobachtet und wegen geringer Aenderungen der Empfindlichkeit corrigirt, übrigens das Mittel aus einer hin- und einer rücklaufenden Beobachtungsreihe),

$d\lambda / d\delta$ nach Formel p. 461 berechnet,

r Factor, welcher die Veränderlichkeit der Reflexion an den Prismenflächen eliminirt (nach Formel p. 461 berechnet),

R Factor, welcher die Veränderlichkeit der Reflexion an den 2 Hohlspiegeln eliminirt (vgl. p. 462),

$J_{\lambda T}$ die auf den absoluten Nullpunkt bezogene Strahlungsintensität für λ und die Temp. $T = 710^0$ abs.,

$J_{\lambda T'}$ die auf den absoluten Nullpunkt bezogene Strahlungsintensität für λ und die Temp. $T' = 288^0$ abs. (vgl. p. 462 und 484),

log bedeutet Brigg'sche Logarithmen.

Wie man sieht, würde die Form der Energiecurve nicht wesentlich anders ausfallen, wenn nur die Correction für die variabele Dispersion angebracht wäre. Diese ändert aber die prismatische Curve ganz erheblich. Der Kürze halber habe ich ein Beispiel angeführt, welches nur den mittleren Theil einer Energiecurve behandelt. In genau derselben Weise sind alle anderen Curven berechnet.

Die Strahlungsempfindlichkeit des Bolometers während dieser Messungsreihe ist angenähert definirt durch $E = 462{,}1$ mm. Dies ist der Ausschlag, der erfolgte, wenn man den bestrahlten Widerstand um einen sehr kleinen Widerstand mittels eines Nebenschlusses veränderte. Um alle Beobachtungen für einen bestimmten Körper auf dieselbe Bolometerempfindlichkeit zu reduciren, verfuhr man folgendermassen: Durch Vergleichung der isochromatischen Curven, von denen jede einer bestimmten Empfindlichkeit entsprach, mit einer Reihe von Energiecurven setzte man zunächst die Isochromatics in die richtigen Grössenverhältnisse zu einander, indem jede isochromatische Curve mit einem constanten Factor multiplicirt ward. Durch eine Vergleichung jeder Energiecurve mit den berichtigten Isochromatics gewann man dann denjenigen Factor, welcher die Energiecurve auf die zu den Isochromatics gehörige Empfindlichkeit reducirte. Dies Verfahren war aus

Digitized by Google

mehreren Gründen genauer, als wenn man die durch den Nebenschluss gewonnenen Zahlen der Empfindlichkeit zu Grunde legte. Der Nebenschluss diente lediglich dazu, um die Constanz des Bolometers während einer Messungsreihe zu verfolgen, bei welcher man den Hauptstrom des Bolometers ungeändert liess.

Die oben behandelte Energiecurve wurde in der folgenden Weise auf die Empfindlichkeit reducirt, die den berichtigten Isochromatics für Eisenoxyd entsprach:

$\log \lambda$	0,3516	0,4941	0,6613	0,7960
$\log J$ a. d. Isochromatics	0,3683	0,647	0,596	0,380
$\log J$ a. d. Curve 437°	0,189	0,4655	0,424	0,187
Differenz	0,1793	0,1815	0,172	0,193

Differenz im Mittel 0,1815

$\log J_{\lambda_m}$ (Maximum der Energiecurve) $\begin{cases} 0{,}4922 & \text{nach d. Beob.} \\ 0{,}6737 & \text{reducirt a. d. Isochr.} \end{cases}$

J_{λ_m} 4,718

„$\log J$ a. d. Isochromatics“ bedeutet den Werth, den man für $T = 710^0$ aus diesen Curven interpolirte. „$\log J$ a. d. Curve 437°“ bedeutet den Werth, den man für die Wellenlängen von 4 Isochromatics, die vergleichbaren Wellenlängen angehörten, aus der Curve 437° interpolirte. Dazu diente eine graphische Zeichnung dieser Curve (vgl. Fig. 1).

Ich möchte hier die Berechnungen anschliessen, welche mit der Energiecurve des Beispiels vorgenommen wurden, um sie für die weiteren Schlüsse verwerthen zu können. Die durch die Berechnung der Beobachtungen gewonnenen Punkte der Energiecurve wurden in grösserem Massstabe auf Coordinatenpapier aufgetragen und zwar entweder J als Function von λ[1]), oder besser $\log J$ als Ordinate und $\log \lambda$ als Abscisse. Die letztere Curve findet sich Fig. 1. Von $\log \lambda = 0{,}37$ bis 0,49 erstreckt sich die Bande der Absorption des Wasserdampfes in der Luftschicht des Apparates. Von $\log \lambda = 0{,}59 - 0{,}66$ reicht der Absorptionsstreifen der Kohlensäure der Zimmerluft. Diese Stelle ist darum bei der Beobachtung ausgelassen. Zwischen 0,71 und 0,796 liegt die eine der langwelligen starken Wasserdampfabsorptionen der Zimmerluft. Von 0,796 bis 0,9

1) Vgl. solche Darstellungen in F. Paschen, Göttinger Nachrichten 1895, Heft 3.

Digitized by Google

reicht die zweite dieser Banden.[1]) Wie stark die Absorption bei dem Punkte $\log \lambda = 0{,}796$ ist, ist nicht bekannt. Jedenfalls aber ist sie weit geringer, als bei benachbarten Stellen des Spectrum, wie man an den Spectren des Wasserdampfes sehen kann. Die durch diese Absorptionen verursachten Lücken in dem Curvenzuge wollen wir vorläufig durch einen Curvenstrich ausfüllen, wie es in der Fig. 1 geschehen ist. Den letzten Curvenzug ziehen wir vorläufig so, als ob bei $\log \lambda = 0.796$ keine Absorption stattfinde. Aus der so erhaltenen Curve interpoliren wir für gleiche Werthe von $\log J_m - \log J$, wo J_m die Intensität des Maximum bedeutet, die beiden $\log \lambda_1$ und $\log \lambda_2$, welche dem an- und absteigenden Aste der Curve angehören.

Tabelle II.

Energiecurve 437° C.

$\log \frac{J_m}{J}$	$\log \lambda_1$	$\log \lambda_2$	$\log \lambda_1 . \lambda_2$	$\log \frac{\lambda_1 . \lambda_2}{\lambda_m^2}$		$\log \frac{\lambda_m}{\lambda_1}$	
				beob.	ber.	beob.	ber.
0,005	0,5280	0,5850	1,1130			0,0283	0,0265
0,010	0,5160	0,5950	1,1110			0,0389	0,0375
0,015	0,5080	0,6030	1,1110			0,0467	0,0459
0,020	0,5020	0,6110	1,1130			0,0534	0,0530
0,025	0,4955	0,6180	1,1135			0,0604	0,0593
0 030	0,4900	0,6240	1,1140			0,0654	0,0649
0,035	0,4845	0,6295	1,1140			0,0707	0,0702
0,040	0,4802	0,6350	1,1152			0,0755	0,0750
0,050	0.4705	0,6445	1,1150			0,0843	0,0839
0,060	0,4630	0,6545	1,1175	0,0042	0,0064	0,0925	0,0919
0,080	0,4480	0,6715	1,1195	0,0062	0,0085	0,1075	0,1061
0,100	0,4365	0,6845	1,1210	0,0077	0,0107	0,1186	0,1185
0,200	0,3888	0,7420	1,1308	0,0175	0,0214	0,1659	0,1677
0,300	0,3525	0,7908	1,1433	0,0300	0,0320	0,2032	0,2053
0,400	0,3227	0,8362	1,1589	0,0456	0,0427	0,2354	0,2372
0,500	0,2968	[0,874][2])	1,1728	0,0595	0,0534	0,2652	0,2652
0,600	0,2718	—	—	—	—	0,2849	0,2905

$$\left(\log \frac{\lambda_m}{\lambda_1}\right)^2 = 2p \log \frac{J_m}{J} \quad \ldots\ldots (A) \quad 2p = 0{,}1406$$

$$\log \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_m^2} = a \log \frac{J_m}{J} \quad \ldots\ldots (B) \quad a = 0{,}1068$$

$$\log \lambda_m = 0{,}5567; \ \log J_m = 0{,}4922$$

1) Vgl. hierzu F. Paschen, Wied. Ann. **52.** Tafel Fig. 1; **51.** Tafel Fig. 2, Curve 1.

2) Ergänzt durch Vergleich mit anderen Curven, um hier den Verlauf zu zeigen.

Digitized by Google

Die vierte Spalte führt $\log \lambda_1 + \log \lambda_2$

Man sieht, dass die Curve in der Nähe des Maximum soweit symmetrisch ist, dass sich ein ziemlich genauer Werth für $\log \lambda_m$ ergiebt, der unter der Tabelle bemerkt ist. In weiterer Entfernung vom Maximum wird die Unsymmetrie der Curve bemerkbar. Sie lässt sich angenähert darstellen durch Formel B. Spalte 5 führt die beobachteten, Spalte 6 die nach dieser Formel berechneten Werthe für $\log \lambda_1 + \log \lambda_2 - 2 \log \lambda_m$. Der ansteigende Ast der Curve lässt sich angenähert durch die Parabel Formel (A) darstellen. Spalte 7 führt die beobachteten, Spalte 8 die nach (A) berechneten Werthe von $\log \lambda_m / \lambda_1$. Die in Spalte 7 enthaltenen Werthe sind aus den beobachteten $\log \lambda_1$ und $\log \lambda_2$ berechnet durch den Ausdruck $\frac{1}{2}(\log \lambda_2 - \log \lambda_1 - 0{,}1068 \log J_m / J)$. $\log \lambda_2 / \lambda_m$ für den absteigenden Ast erhält man nach Formel (A) und (B) $\log \lambda_2 / \lambda_m = \sqrt{2 p \log J_m / J} + a \log J_m / J$. Die Berechnung nach den Formeln (A) und (B) hat nur den Zweck, die Beobachtungspunkte durch die Constanten dieser Formeln zu ersetzen, um den Curvenzug rechnerisch im Grossen und Ganzen zu verfolgen. Obwohl diese Formeln die Beobachtungen nicht immer innerhalb der Fehlergrenzen darzustellen scheinen, sind sie doch sehr nützlich für den Vergleich verschiedener Curven unter einander und für spätere Betrachtungen.

Resultate der Beobachtungen an Eisenoxyd.

Das Eisenoxyd (Fe_2O_3) befand sich auf der einen Seitenfläche des doppelten Platinbleches. Man bestrich das horizontal gelegte Platinblech möglichst gleichmässig mit einer mässig concentrirten Lösung von Eisenvitriol in Wasser und verdampfte langsam[1]) das Wasser und die Säure durch Erhitzen mittelst eines electrischen Stromes, sodass ein dünnes gleichmässiges Häutchen des Oxydes übrig blieb, welches sehr fest am Platin haftet. Dieses Verfahren wurde 4 bis 8 mal wiederholt, bis die Schicht so dick war, dass das Platin völlig verdeckt wurde. Nach längerem Glühen verwandelten sich die anfangs bräunlichen feinen Körnchen in graue Krystalle, die sich nicht

1) Es war wesentlich, das Wasser beim Verdampfen nicht zum Sieden zu bringen, da die Schicht andernfalls ungleichmässig wurde.

Digitized by Google

weiter veränderten. Ich habe nicht mit Sicherheit constatiren können, dass innerhalb 4 bis 8 Schichten die Zahl der aufgetragenen Schichten, sowie die Umlagerung des braunen Oxydes in graues für die untersuchten Strahlungserscheinungen von Einfluss war. Die zu besprechenden Messungen sind mit verschiedenen Schichten gemacht, deren Dicke sicher nicht die gleiche war. Die Resultate scheinen aber für alle die gleichen zu sein.

Trägt man, wie es in Fig. 1 für die Curven 437° C. und 1001° C. geschehen ist, $\log J$ als Ordinate und $\log \lambda$ als Abscisse auf, so werden die Energiecurven verschiedener Temperatur nahezu congruent. Legt man durch parallele Verschiebung der Coordinaten zwei Curven mit ihren Maximen aufeinander, so fallen sie nahezu auch in ihrem übrigen Verlaufe aufeinander. Dies Verhalten wird illustrirt durch Fig. 2, in der eine Reihe von Energiecurven in der erörterten Weise übereinander gezeichnet sind und zwar so, dass nur diejenigen Beobachtungspunkte eingetragen wurden, welche nicht in Absorptionsbanden fielen. Nur die letzten Punkte der Curven mittlerer und niederer Temperaturen, welche zwischen $\log \lambda = 0{,}89$ und $0{,}90$ lagen, sind noch durch die Absorption des Prisma, die hier bereits fühlbar wird, herabgedrückt. Hier und in den folgenden Tabellen sind absichtlich diejenigen Curven zusammengestellt, welche die stärksten Abweichungen von einander enthielten, die für Eisenoxyd überhaupt beobachtet sind. Tabelle III enthält eine zahlenmässige Zusammenstellung des ansteigenden Astes verschiedener Energiecurven. Die für gleiche Werthe von $\log J_m / J$ aus den verschiedenen beobachteten Curvenzügen interpolirten Werthe von $\log \lambda_m / \lambda$ finden sich hier in den Horizontalreihen. Jede Verticalreihe enthält den gesammten ansteigenden Ast einer Curve wie Spalte 7 in Tabelle II für 437°, und in der Ueberschrift ist der Zahlenwerth der Constanten $2p$ der Parabel $(\log \lambda_m / \lambda)^2 = 2p \log J_m / J)$ notirt. Die vorletzte Spalte enthält Beobach-Mittelwerthe aus den Zahlen der Reihen, stellt also eine den tungspunkten entsprechende mittlere Curve dar, und die letzte Spalte enthält die entsprechenden Werthe, welche sich mit einem mittleren Werthe für $2p$ nach der Parabelgleichung für $\log \lambda_m / \lambda$ berechnen.

Digitized by Google

Tabelle III.

$\log \frac{\lambda_m}{\lambda_1}$ als Function von $\log \frac{J_m}{J}$.

$\log \frac{J_m}{J}$	$\log \lambda_m = 0{,}7308$ $2p = 0{,}1306$ 194°C.	$\log \lambda_m = 0{,}6531$ $2p = 0{,}1349$ 295°C.	$\log \lambda_m = 0{,}5567$ $2p = 0{,}1406$ 437°C.	$\log \lambda_m = 0{,}5417$ $2p = 0{,}1802$ 484°C.	$\log \lambda_m = 0{,}5035$ $2p = 0{,}1443$ 528°C.	$\log \lambda_m = 0{,}4316$ $2p = 0{,}1435$ 693°C.	$\log \lambda_m = 0{,}4272$ $2p = 0{,}1443$ 703°C.	$\log \lambda_m = 0{,}3826$ $2p = 0{,}1306$ 840,5°C.	$\log \lambda_m = 0{,}3281$ $2p = 0{,}1448$ 1001°C.	Mittlere Curve	$2p = 0{,}1391$ Parabel
0,010	0,045	0,047	0,039	0,043*	0,041*	0,041*	0,037*	0,039	0,036	0,041	0,037
0,050	0,088	0,093	0,084*	0,089*	0,086*	0,086	0,086	0,081	0,086	0,087	0,083
0,100	0,120	0,132*	0,119*	0,121*	0,121*	0,120	0,121	0,114	0,120	0,122	0,118
0,200	0,165	0,180*	0,166*	0,167*	0,171	0,167	0,169	0,162	0,170	0,170	0,167
0,300	0,200	0,215*	0,203	0,203	0,209	0,205	0,206	0,196	0.210	0,206	0,204
0,400	0,230	0,244*	0,235	0,234	0,242	0,236	0,237	0.226	0,243	0,238	0,236
0,500	0,256	0,268*	0,265	0,259	0,268	0,265	0,263		0,271	0,264	0,264
0,600	0,278*	0,290	0,285	0,281	0,290	0,291	0,290		0,295	0,288	0,289
0,700	0,298*	0,309		0,297	0,314	0,316	0,314		0,318	0,310	0,312
0,800	0,316*	0,329		0,316	0,335	0,337	0,337		0,338	0,330	0,334
0,900	0,334*	0,347		0,334	0,356	0,360	0.358		0,358	0,349	0,354
1,000	0,351*	0,365		0,351	0,375	0,380	0,378		0,371	0,367	0,373
1,100	0,370*	0,382		0,368	0,395	0,395	0,398			0,385	0,391
1,200	0,384	0,399		0,383	0,413	0,412	0,416			0,401	0,409
1,300	0,401	0,415		0,399	0,432	0,428	0,434			0,418	0,425
1,400	0,417	0,431		0,415	0,450	0,445	0,451			0.435	0,441
1,500	0,434	0,446		0,430	0,469	0,462	0,469			0,452	0,457
1,600	0,450	0,462		0,445	0,485	0,478	0,486			0,468	0.472
1,700	0,467	0,477		0,461	0,502	0,495	0,503			0,484	0,486
1,800	0,483	0,490		0,477	0,518	0,512	0,520			0.500	0,500
1,900	0,499	0,505		0,492	0,536	0,528	0,536			0,516	0,514
2,000	0,516	0,520		0,508		0,545				0,522	0,528
2,100	0,532	0,534		0,524		0,562				0,538	0,541
2,200	0,547	0,549		0,539						0,545	0,553
2,300	0,563									0,563	0,566

Die mit Sternchen (*) versehenen Zahlen sind ergänzten Absorptionslücken entnommen.

Tabelle IV enthält eine Zusammenstellung der den absteigenden Ast charakterisirenden Zahlen für $\log \lambda_1 \lambda_2 / \lambda_m^2$ als Function von $\log J_m / J$. Dieselben sind in genau derselben Weise aus den Beobachtungen abgeleitet, wie in der fünften Spalte der Tabelle II für die Curve 437° C. gezeigt ist. Die Punkte jeder Spalte folgen angenähert der Gleichung

$$\log \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_m^2} = a \log \frac{J_m}{J}.$$

Digitized by Google

Ueber jeder Spalte findet man den Werth *a*, der aus den Beobachtungen abgeleitet ist, wie in Tabelle II gezeigt wurde. Die vorletzte Spalte enthält die Mittelwerthe der Zahlen der Reihen und stellt also eine mittlere, den Beobachtungspunkten folgende Curve dar. In der letzten Spalte befinden sich die entsprechenden Werthe, welche sich nach der Formel mit einem mittleren Werthe für *a* berechnen. Bei den Curven niederer Temperaturen der Tabelle III fielen die absteigenden Aeste in die Absorptionen.

Tabelle IV.

$\log \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_m^2}$ als Function von $\log \frac{J_m}{J}$.

$\log \frac{J_m}{J}$	$\log \lambda_m = 0{,}5567$ $a = 0{,}1068$ 437° C.	$\log \lambda_m = 0{,}5417$ $a = 0{,}1080$ 484° C.	$\log \lambda_m = 0{,}5035$ $a = 0{,}0938$ 528° C.	$\log \lambda_m = 0{,}4316$ $a = 0{,}0915$ 693° C.	$\log \lambda_m = 0{,}4272$ $a = 0{,}0954$ 703° C.	$\log \lambda_m = 0{,}3281$ $a = 0{,}1072$ 1001° C.	Mittlere Curve	$a = 0{,}1004$ Fl (B)
0,100	0,008	0,009	0,005	0,005	0,013	0,009	0,0081	0,0100
0,200	0,018	0,018	0,016	0,018	0,020	0,020	0,0181	0,0201
0,300	0,030	0,032	0,028	0,029	0,029	0,029	0,0293	0,0301
0,400	0,046	0,045	0,041	0,036	0 038	0,042	0,0413	0,0402
0,500	0,060	0,057	0,047	0,045	0,046	0,052	0,0513	0,0502
0,600		0,069		0,055	0,056	0,059	0,0597	0,0602
0,700				0,065	0,065	0,075	0,0686	0,0703
0,800				0,072		0,091	0,0813	0,0803
0,900				0,087		0,104	0,0951	0,0904
1,000				0,098			(0.1060)	0,1004

Inwieweit die Abweichungen, die noch unter den Curven verschiedener Temperatur vorhanden sind, Fehlerquellen zuzuschreiben sind, ist schwer zu discutiren. Es scheint, dass der ansteigende Ast der Curven niedriger Temperatur im Anfange ein wenig steiler ist, als bei den übrigen Curven. Doch muss man wohl bedenken, dass geringe Beobachtungsfehler an den Enden der Curve durch die logarithmische Darstellung stark vergrössert werden.[1]) Von $\log J_m / J = 0{,}5$ an bis zum

1) In der beobachteten prismatischen Curve ist der ansteigende Ast bei höheren Temperaturen ausserordentlich steil, bei niederen Temperaturen aber viel flacher. Infolgedessen fällt bei den Curven höherer Temperatur wegen des nahen Maximum viel mehr Licht benachbarter Wellenlängen

Digitized by Google

Maximum und im absteigenden Aste kann man dagegen systematische Abweichungen kaum mehr finden. Allerdings werden die Beobachtungsfehler nahe dem Maximum durch die logarithmische Darstellung verkleinert. Im Grossen und Ganzen zeigt sich jedenfalls die Congruenz erfüllt.

Diese Eigenschaft der Curven besagt, dass J/J_m für alle Temperaturen die gleiche Function von λ/λ_m ist, eine Gesetzmässigkeit, welche Wien theoretisch begründet hat (vgl. p. 457). Ausser der ersichtlichen ausserordentlichen Vereinfachung in der Darstellung und Betrachtung ergeben sich hieraus noch die folgenden Vortheile:

Die im Beispiele durch Zeichnung ausgefüllten Absorptionslücken werden durch beobachtete Punkte überbrückt, wenn man auf die betreffende Curve eine Curve anderer Temperatur legt, welche in dem nämlichen Abstand von $\log J_m$ keine Absorption hat. Z. B. wird die Absorptionslücke zwischen $\log \lambda = 0,37$ und 0,48 in der Curve 437°, Fig. 1, durch Beobachtungspunkte ausgefüllt, wenn man die nebengezeichnete Curve 1001° in gesagter Weise mit ihr zur Deckung bringt. So lassen sich für jede Absorptionslücke jeder Curve leicht ausfüllende Curvenzüge aus Curven anderer Temperaturen finden. In Fig. 2 sind die Beobachtungspunkte aller Absorptionsstellen fortgelassen, trotzdem ist dort keine einzige Stelle ohne Beobachtungspunkte. Sogar die breiten Absorptionen des Wasserdampfes bei längeren Wellen, welche die absteigenden Aeste der Curven niederer Temperaturen stören, und die Maxima der Curven niederster Temperaturen vernichten, werden noch mit ziemlicher Sicherheit ausgefüllt; es gelingt leicht, mittlere Beträge der Absorptionen an den Absorptionsstellen zu ermitteln, um sie, wo es erwünscht scheint, zur Correction von Beobachtungen heranzuziehen. Zum Beispiel zeigt sich, dass der Punkt bei $\log \lambda = 0,796$ zwischen den zwei starken Wasserabsorptionen im Mittel etwa um 0,0306 zu niedrig liegt, also nur einer Absorption von ca. 7 Proc. unterliegt, sodass wir in unserem Beispiel 437° den letzten Curvenzug nicht erheblich

auf den Bolometerstreif, als bei den Curven niederer Temperatur. Es scheinen daher die ansteigenden Aeste der Curven niederer Temperatur zuverlässiger.

Digitized by Google

fehlerhaft gezogen hatten. — Das Gebiet jenseits $\log \lambda = 0{,}86$, wo bereits die Absorption des Prisma beginnt, kann für die Curven der niedersten Temperatur noch einigermassen hergestellt werden. Wenn nur ein kleines Stück einer Curve sicher beobachtet ist, lässt sich die ganze Curve leicht mit ziemlicher Genauigkeit angeben. Es ist z. B. die Curve 117° C. der Fig. 2, deren Maximum bereits weit in die starken Wasserdampfabsorptionen hineinfällt, so durch die Punkte der anderen Curven ergänzt, dass ihr Maximum, und alles, was von ihr interessirt, mit ziemlicher Sicherheit erhalten wird. Für die Maximumbestimmung kommt in solchem Fall noch die angenäherte Gültigkeit des Parabelgesetzes als ergänzendes Hülfsmittel dazu.

In den Tabellen III und IV ist für den an- und absteigenden Ast eine mittlere Curve gebildet, die nahezu durch die angegeben Formeln dargestellt wird. Diese mittlere Curve findet sich auf Fig. 3 durch die Punkte ⊙ ⊙ ⊙ eingezeichnet. Die anderen Curven dieser Zeichnung geben an 1. den Verlauf von Webers entsprechender Curve ———— (nach Formel 1a), 2. von Michelsons Curve .... (nach Formel 2a), 3. von Kövesllghetys Curve .—.—.—. (nach Formel 3a).

Den Beobachtungen kommt Webers Gesetz am nächsten. Die Weber'sche Curve zeigt insbesondere eine Unsymmetrie in demselben Sinne, wie sie beobachtet ist. Trotzdem ist es unmöglich, diese Curve als identisch mit der für Eisenoxyd beobachteten Curve anzusehen. Der ansteigende Ast der Weber'schen Curve fällt nur in dem Gebiete von $\log \lambda_m / \lambda_1 = 0{,}2$—$0{,}3$ nahe mit den Beobachtungspunkten zusammen. In grösserer Nähe vom Maximum liegt Weber's Curve höher, und für grössere Werthe von $\log \lambda_m / \lambda_1$ liegt Weber's Curve tiefer. Weit grösser aber, als beim ansteigenden Aste sind die Differenzen beim absteigenden Aste der Curven, wo Weber's Curve weit höher liegt. Die Differenz zwischen Weber's Curve und der mittleren Beobachtungscurve ist hier etwa zehnmal grösser, als die äusserste Differenz zwischen der mittleren und den einzelnen beobachteten Curven. Die Unsymmetrie ist also in Weber's Curve eine erheblich grössere, als bei den für Eisenoxyd beobachteten Curven. Die

Digitized by Google

Curven von Michelson und Köveslighety finden durch die Beobachtungen an Eisenoxyd keine Bestätigung.

Die Bestimmungen der Wellenlängen der Maxima aller für Eisenoxyd beobachteten Curven, welche meistens in derselben Weise ausgeführt sind, wie für die Curve 437° gezeigt ist, lieferten Werthe von λ_m, welche in Tabelle V zusammengestellt sind. Es zeigte sich, dass $\lambda_m \times$ absol. Temp. nahezu constant war.[1]) Da die Constanz aber nicht strenge erfüllt war, habe ich zwecks besserer Formulirung der Beobachtungen die Constanten c und β der Formel

$$\lambda_m \times T^\beta = c \tag{5}$$

berechnet, welche diese Formel zu einem möglichst guten Anschluss an die Beobachtungen bringen. Das leisten die Constanten $c = 1866{,}5$ $\beta = 0{,}9500$. Die so berechneten Werthe für λ_m finden sich unter λ_m ber. der Tabelle. Einen besseren Anschluss an die Beobachtungen über Eisenoxyd ergieb die Formel

$$\lambda_m T = 2506 + \frac{928}{\lambda_m^2}. \tag{6}$$

Obwohl diese Formel bei der Interpolation innerhalb der beobachteten Temperaturen mehr leistet, als Formel 5, sprechen doch mehrere Gründe dafür, dass Formel 5 dem wahren Gesetz näher kommt, als Formel 6.

An beiden Formeln sieht man, wie wenig an der Constanz von $\lambda_m \times T$ fehlt. β ist um 5 Proc. von Eins verschieden, und $928/\lambda_m^2$ kommt in dem beobachteten Gebiete nur für kleinere λ_m in Betracht.

In derselben Weise, wie für das Beispiel 437° gezeigt ist, wurden durch abwechselnde Vergleichung correspondirender Intensitäten in den Energiecurven und in den isochromatischen Curven die Werthe von $\log J_m$ als Function von $\log T$ abgeleitet. Es zeigte sich, dass $\log J_m$ eine lineare Function von $\log T$ ist. Das heisst, dass

$$J_m = c' T^\alpha \tag{7}$$

erfüllt ist. Nach den Beobachtungen sind die Werthe der Constanten:

$$c' = 3{,}519 \times 10^{-16} \quad \alpha = 5{,}6577.$$

1) Eine vorläufige Mittheilung über diese Thatsache findet sich Gött. Ber. Heft 3. 1895, Astrophysical. Journ. 2. p. 202. 1895.

Digitized by Google

Tabelle V.

λ_m als Function der Temperatur.

Temp. °C.	absolute Temp.	λ_m beob.	λ_m ber. Fl. (5)	$\lambda_m \times T$ abs. beob.	Bemerkungen
117	390	6,501	6,449	2536	Durch Vergleich mit den anderen Curven, sowie durch Berechnung der Parabel des ansteigenden Astes bestimmt. $2p = 0{,}130$
144,5	417,5	6,077	6,038	2537	Durch Vergleich mit den anderen Curven und durch Berechnung der Parabel des ansteigenden Astes bestimmt. $2p = 0{,}1327$
165	438	5,784	5,776	2534	Bestimmt wie 117° $2p = 0{,}1396$.
194	467	5,380	5,435	2513	„ „ 117° $2p = 0{,}1306$.
195	468	5,443	5,425	2547	„ „ 117° $2p = 0{,}127$.
225	498	5,147	5,113	2564	Durch Vergleich mit anderen Curven bestimmt.
227	500	5,097	5,093	2549	Bestimmt wie 117° $2p = 0{,}1447$.
228	501	5,106	5,085	2558	Maximumbestimmung, wie bei 437° und Parabelbestimmung $2p = 0{,}1448$.
262	535	4,771	4,775	2553	Maximumbestimmung, wie 437° und Vergleich mit and. Curven.
295	568	4,499	4,513	2555	„ „ 437°.
299	572	4,439	4,482	2540	„ „ 437°.
301	574	4,405	4,468	2529	„ „ 437° und Vergleich mit and. Curven.
310	583	4,344	4,402	2533	„ „ 437°.
329	602	4,198	4,271	2527	„ „ 437°.
381	654	3,916	3,946	2561	„ „ 437°.
388	661	3,856	3,907	2550	„ „ 437°.
390	663	3,910	3,896	2593	„ „ 437°.
393	666	3,945	3,880	2627	„ „ 437°.
401	674	3,802	3,835	2563	Absteigender Ast nicht beobachtet, daher nur durch Vergleichung mit den anderen Curven bestimmt.
415	688	3,751	3,761	2582	Maximumbestimmung, wie 437°.

Digitized by Google

Temp. ° C.	absolute Temp.	λ_m beob.	λ_m ber. Fl. (5)	$\lambda_m \times T$ abs. beob.	Bemerkungen
416	689	3,715	3,757	2560	Maximumbestimmung, wie 437° u. Vergleichung m. and. Curven.
437	710	3,604	3,649	2560	Vgl. p. 467.
441	714	3,621	3,631	2583	Maximumbestimmung, wie 437°.
481	754	3,463	3,448	2612	Allein aus dem ansteigenden Ast durch Vergl. mit and. Curven und Parabelberechnung $2p = 0,1396$.
484	757	3,481	3,436	2635	Maximumbestimmung, wie 437°.
528	801	3,188	3,255	2554	„ „ 437°.
528	801	3,223	3,255	2582	„ „ 437°.
602	875	2,967	2,993	2596	„ „ 437°.
629	902	2,887	2,908	2604	„ „ 437°.
693	966	2,701	2,724	2610	„ „ 437°.
698	971	2,683	2,711	2604	„ „ 437°.
703	976	2,674	2,698	2610	„ „ 437°.
715	988	2,652	2,666	2620	„ „ 437°.
743	1016	2,605	2,597	2648	„ „ 437°.
824	1097	2,413	2,415	2647	„ „ 437°.
840,5	1114	2,413	2,380	2688	„ „ 437°.
878	1151	2,302	2,306	2650	„ „ 437°.
888	1161	2,299	2,283	2670	„ „ 437°.
937	1210	2,200	2,200	2661	„ „ 437°.
973	1246	2,154	2,140	2684	„ „ 437°.
974,5	1248	2,173	2,139	2710	„ „ 437°.
982	1255	2,180	2,125	2735	„ „ 437°.
1001	1274	2,129	2,095	2711	„ „ 437°.
1009	1282	2,110	2,082	2705	„ „ 437°.
1053	1326	2,103	2,015	2789	„ „ 437°.
1084	1357	2,039	2,002	2723	„ „ 437°.
1124	1397	2,005	1,919	2800	„ „ 437°.

Digitized by Google

Die nach dieser Formel berechneten Werthe von J_m sind in Tabelle VI neben die beobachteten gesetzt. Dies Gesetz ist als innerhalb der Fehlergrenzen für Eisenoxyd erfüllt anzusehen.

Tabelle VI.

J_m als Function von der Temperatur.

Temperatur		J_m	J_m	Temp. T' des Schiebers	Anzahl verwertheter
° C.	absolut	beob.	ber. Fl. (7)	° C.	Isochromatics.
117	390	0,167	0,161	14,2	3
144,5	417,5	0,247	0,238	13,7	3
165	438	0,313	0,310	14,0	3
194	467	0,446	0,445	15,6	4
195	468	0,460	0,450	15,5	2
225	498	0,624	0,640	12,9	4
227	500	0,658	0,656	13,1	1
228	501	0,665	0,663	15,4	3
262	535	0,957	0,962	15,2	2
295	568	1,355	1,347	16,2	5
299	572	1,370	1,404	15,0	2
301	574	1,378	1,430	13,6	2
310	583	1,513	1,561	12,9	2
329	602	1,793	1,872	14,7	2
381	654	2,889	2,988	12,5	2
388	661	3,058	3,180	15,1	2
390	663	3,196	3,231	11,0	4
393	666	3,280	3,322	10,8	4
401	674	3,663	3,552	13,5	1
415	688	3,889	3,985	15,3	1
416	689	3,909	4,013	12,7	3
437	710	4,718	4,769	15,2	4
441	714	4,730	4,913	15,2	2
481	754	6,840	6,705	12,2	1
484	757	6,888	6,845	10,5	4
528	801	9,352	9,428	15,5	6
528	801	9,775	9,428	11,3	1
602	875	16,02	15,54	11,8	1
629	902	18,97	18,47	10,4	2
693	966	27,59	27,19	13,2	5
698	971	28,20	28,01	16,2	2
703	976	29,18	28,87	15,2	5
715	988	31,62	30,93	10,6	2
743	1016	37,67	36,18	12,3	2
824	1097	56,56	55,90	16,1	2
840,5	1114	61,30	60,87	11,2	2
878	1151	74,10	73,35	15,8	2
888	1161	78,40	76,99	15,6	2
937	1210	99,04	97,36	15,2	2
973	1246	114,8	114,9	15,6	1
974,5	1248	115,2	115,2	15,4	1
982	1255	119,6	119,6	15,1	2

Digitized by Google

Temperatur T'		J_m	J_m	Temp. T' des Schiebers	Anzahl verwertheter
° C.	absolut	beob.	ber. Fl. (7)	° C.	Isochromatics
1001	1274	128,5	130,2	15	5
1009	1282	134,6	135,0	15,6	1
1053	1326	164,5	163,5	15,4	1
1084	1357	168,7	170,4	11,6	1
1124	1397	214,1	219,0	15,7	1

Die mittlere Energiecurve und Formel 5 und 7 stellen die gesammten Strahlungserscheinungen für Eisenoxyd dar. Für die Gesammtstrahlung folgt:

$$\int J_{\lambda, T}\, d\lambda = J_{\lambda_m T} \cdot \lambda_m \int f\left(\frac{\lambda}{\lambda_m}\right) d\left(\frac{\lambda}{\lambda_m}\right),$$

da

$$\int f\left(\frac{\lambda}{\lambda_m}\right) d\left(\frac{\lambda}{\lambda_m}\right)$$

unabhängig von der Temperatur ist, ergiebt sich aus (5) und (7)

$$\int J_{\lambda T}\, d\lambda = c''\, T^{\alpha-\beta} = c''\, T^{4.708}.$$

Die isochromatischen Curven befolgen das Gesetz (7) nicht. Sie sind, $\log J_{\lambda T}$ als Function von $\log T$ betrachtet, keine geraden, sondern gekrümmte Linien und zwar für verschiedene λ erheblich verschieden gekrümmt. Sie lassen sich nun auf Grund der gewonnenen Gesetze auf schon bekannte Curven zurückführen. Nehmen wir die aus den Beobachtungen abgeleiteten Gesetze als strenge erfüllt an, so haben wir:

$$\text{(8)} \qquad \frac{J_{\lambda T}}{J_{\lambda_m T}} = f\left(\frac{\lambda}{\lambda_m}\right)$$

$$f\left(\frac{\lambda}{\lambda_m}\right) \text{ ist Eins für } \frac{\lambda}{\lambda_m} = 1,$$

$$\text{(5a)} \qquad \lambda_{1,m} = c'\, T_1^{-\beta},$$

$$\text{(7a)} \qquad J_{\lambda_{1,m} T_1} = c'\, T_1^{\alpha},$$

wenn $\lambda_{1,m}$ die Wellenlänge des Maximum der Energiecurve T_1 bedeutet. Formel (8) nimmt unter Berücksichtigung von (7) für $T = T_2$ und $\lambda = \lambda_{1,m}$ die Form an:

$$\text{(8a)} \qquad J_{\lambda_{1,m} T_2} = c'\, T_2^{\alpha} f\left(\frac{\lambda_{1,m}}{\lambda_{2,m}}\right),$$

Digitized by Google

wenn $\lambda_{2,m}$ die Wellenlänge des Maximum der zu T_2 gehörigen Energiecurve bedeutet.

Aus (7a) und (8a) folgt:

$$\frac{J_{\lambda_{1,m}T_2}}{J_{\lambda_{1,m}T_1}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\alpha} f\left(\frac{\lambda_{1,m}}{\lambda_{2,m}}\right). \tag{9}$$

Nach (5) und (5a) ist:

$$\frac{\lambda_{1,m}}{\lambda_{2,m}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\beta}. \tag{10}$$

Aus (9) und (10) ergiebt sich:

$$\frac{J_{\lambda_{1,m}T_2}}{J_{\lambda_{1,m}T_1}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\alpha} f\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\beta}. \tag{11}$$

In der zur Wellenlänge $\lambda_{1,m}$ gehörigen isochromatischen Curve ist $J_{\lambda 1,m T_2}$ die zu einer beliebigen Temperatur T_2 gehörige Intensität, $J_{\lambda 1,m T_1}$ aber die Intensität, welche zu derjenigen Temperatur T_1 gehört, welche mit $\lambda_{1,m}$ durch die Gleichung (5a) verbunden ist, oder, deren Energiespectrum bei $\lambda_{1,m}$ seinen Maximalwerth erreicht. Es ist mithin das Verhältniss der ersteren, variabelen Intensität der isochromatischen Curve zu der zweiten festgelegten Intensitat eines bestimmten Punktes der isochromatischen Curve für alle λ die gleiche Function des Verhältnisses der zu den zwei Intensitäten gehörigen Temperaturen: Ein Gesetz, welches ganz analog dem Grundgesetz für die Energiecurven erscheint, und welches ebenfalls aus Wien's Erörterungen abgeleitet werden kann.

Ferner ersieht man, dass:

$$\frac{J_{\lambda T}}{T^{\alpha}} : \frac{J_{\lambda T_1}}{T_1^{\alpha}},$$

wo T die beliebige, T_1 die bezeichnete Temperatur sein sollen, die gleiche Function von $(T/T_1)^{\beta}$ ist, wie die Function $f(\lambda/\lambda_m)$ von λ/λ_m ist, welche das Verhältniss $J_{\lambda T}/J_{\lambda m T}$ vorstellt. Durch analoge Schlüsse folgt, dass

$$J_{\lambda T} \cdot \lambda^{\frac{\alpha}{\beta}} : J_{\lambda m T} \cdot \lambda_m^{\frac{\alpha}{\beta}}$$

die gleiche Function von λ/λ_m ist, wie die Function $J_{\lambda T}/J_{\lambda T_1}$ von $(T/T_1)^{\beta}$.

Digitized by Google

Es waren isochromatische Curven beobachtet für sechs Wellenlängen. Man trug diese Curven wie die Energiecurven, $\log J$ als Function von $\log T$abs. auf Coordinatenpapier auf und bezeichnete in jeder Curve den der Temperatur T_1 entsprechenden Punkt, nämlich

λ	1,110	2,249	3,119	4,584	6,257	7,769
$\log \lambda$	0,0453	0,3520	0,4941	0,6613	0,7964	0,8903
$\log T_1$	—	3,073	2,923	2,747	2,605	2,508

Alsdann legte man durch parallele Verschiebung der Coordinaten die so bezeichneten Punkte aufeinander. Dann zeigte sich, dass alle diese Curven sich gegenseitig nahezu bedecken. Daraus folgt, dass $J_{\lambda T} : J_{\lambda T_1}$ für alle Isochromatics die gleiche Function von T/T_1 ist. Diese so übereinander gedeckten Curven finden sich in Fig. 4 mit den Beobachtungspunkten eingezeichnet. Die Bemerkung giebt unter $\varDelta \log T$ und $\varDelta \log J$ die Strecken an, um welche die Coordinaten vermehrt werden müssen, um die einzelnen Curven wieder in die nach der Beobachtung richtige Lage zu einander zu bringen. Alle Curven sind zwischen denselben Temperaturgrenzen beobachtet. Da diese Temperaturen aber in sehr verschiedener Entfernung von der Temperatur des Pfeils $\log T_1$ lagen, so fallen die Curven nur stückweise übereinander.

$\log J_{\lambda 1,m T_1}$ für die Curve 1,110 μ liegt weit ausserhalb des beobachteten Temperaturbereichs. Legte man diese Curve so, dass sie sich möglichst in den Curvenzug der andern fügte, wie es in der Figur geschehen ist, und betrachtete den aus den anderen Curven ergänzten Curvenzug als ihre Fortsetzung, so gewann man für sie:

$$\log J_{\lambda 1,m T_1} = 3{,}801 \quad \log T_1 = 3{,}386 \ (T_1 = 2432^0 \text{abs.}).$$

Man konnte so die Temperatur bestimmen, deren Energiecurve bei $\lambda = 1{,}110\ \mu$ ihr Maximum besitzt, ohne diese Temperatur selber erzeugt zu haben, deren Messung heute keiner anderen Methode zugänglich ist. Es berechnet sich nun nach Formel (6) für $\lambda_{1,m} = 1{,}110$ als zugehörige Temperatur $\log T_1 = 3{,}468$ und daraus nach Formel (7) $\log J_{\lambda_{1,m} T_1} = 4{,}166$. Legte man aber die isochromatische Curve so, dass sich für $\log J_1$ statt 3,801 4,166 ergiebt, so fügt sie sich schlechter in den Curvenzug der anderen Curven, und es muss dann ihre $\log J$-Axe

Digitized by Google

parallel der $\log T$-Axe um einen Betrag verschoben werden, der nicht zu $\log T'_1 = 3{,}468$ führt, sondern zu demjenigen $\log T_1 = 3{,}417$. Die Curve würde also nicht zugleich mit dem Curvenzuge der anderen und mit den Formeln (6) und (7) in Uebereinstimmung sein. Dagegen berechnet sich nach den Formeln (5) und (7) für $\lambda_1 = 1{,}110$

	$\log T_1$	$\log J_1$
ber. Fl. (5) bez. (7)	3,396	3,756
beob.	3,386	3,801

Die isochromatische Curve $\lambda = 1{,}110$ fügt sich demnach den Formeln (5) und (7) und zugleich dem Curvenzuge der übrigen Isochromatics erheblich besser, als den Formeln (6) und (7) und den übrigen Curven. Dies ist einer der Gründe, welcher mehr für Formel (5) als für Formel (6) spricht.

Die Vortheile dieser zunächst unabhängig von den schon bekannten Gesetzmässigkeiten der Energiespectren constatirten Gesetzmässigkeiten der Isochromatics sind wiederum ausserordentliche. Kennt man die eine Function, deren Curvenzug durch die Beobachtungspunkte der Figur festgelegt ist, so genügt für irgend eine isochromatische Curve die genaue Festlegung weniger Punkte innerhalb eines eng begrenzten Temperaturbereiches, um sie in den bekannten Curvenzug einzufügen. Man hat dann sofort die Temperatur, deren Energiecurve bei dieser Wellenlänge ihr Maximum hat, und die Intensität, welche zu dieser Temperatur gehört, wie es für die Curve 1,110 μ gezeigt ist. Es erscheint möglich, so Temperaturen zu bestimmen, deren Energiecurven für sichtbare Wellenlängen ihr Maximum der Energie besitzen, also ohne eine weitere Extrapolation als die Extrapolation der Congruenz der Isochromatics, Temperaturen zu erreichen, welche die Grössenordnung der Sonnentemperatur besitzen, wobei bemerkenswerth ist, dass man diese Temperaturen gar nicht herzustellen braucht.

In Fig. 4 befindet sich als Tangente an dem Curvenzuge der Isochromatics und in Berührung mit dem Punkte J_1, wo die Punkte $J_{\lambda_{1,m} T_1}$ der verschiedenen Isochromatics aufeinander gelegt sind, eine gerade Linie, welche der Formel (7)

$$J_{\lambda_1 T} = c' \, T^{\alpha}$$

Digitized by Google

entspricht. Zugleich sind die beobachteten $J_{\lambda_1 T}$ der Tab. VI eingetragen, welche die gerade Linie bestimmt haben. Wir sehen daraus, dass die Intensität der isochromatischen Curve irgend einer Wellenlänge bei niederen Temperaturen schneller wächst, als der Proportionalität mit T^a gemäss. Bei der Temperatur T_1, welche $\lambda_{1,m}$ entspricht, wird die Zunahme proportional mit T^a. Für noch höhere Temperaturen wird sie immer langsamer.

Nach den Erörterungen auf p. 479 und nach Formel (11) lässt sich der Curvenzug der isochromatischen Curve so umrechnen, dass er congruent dem Curvenzuge des Energiespectrums wird. Es muss nämlich zu dem Zwecke

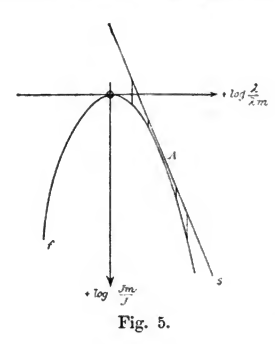


Fig. 5.

$$\log \frac{J_{\lambda T}}{T^a} - \log \frac{J_{\lambda T_1}}{T_1^a}$$

als Function von $\beta \log T / T_1$ dargestellt werden. Diese Darstellung findet sich mit den $\times \times \times$ Punkten auf Fig. 3. Man sieht, dass diese Punkte in den Curvenzug $\odot \odot$ der Energiecurven hineinfallen. Würde man statt $\beta \log T / T_1$ $\log T / T_1$ als Abscissen wählen, so würden die Punkte $\times \times$ zu beiden Seiten des Maximums ein wenig höher liegen, als die Punkte der Energiecurve; aber Weber's Curve würde trotzdem nicht annähernd erreicht. Die Punkte $\times \times$ sind graphisch in folgender Weiseermittelt. Aus Fig. 4 griff man mittels eines Zirkels längs den $\log J$-Coordinaten die Stücke zwischen der geraden Linie und dem Curvenzuge der Isochromatics ab. Diese Stücke sind gleich

$$\log \frac{J_{\lambda_{1,m} T}}{T^a} - \log \frac{J_{\lambda_{1,m} T_1}}{T_1^a}.$$

Aus den zugehörigen $\log T$-Werthen berechnete man $\beta \log T / T_1$. Die in ähnlicher Weise wie für die Energiecurven vorgenommene

Digitized by Google

Berechnung der Constanten $2p$ und a der Formeln (A) und (B) (p. 467) ergab für die $\times\times$ Curve:

$$2p = 0{,}1372, \qquad a = 0{,}1168.$$

Wäre die Energiecurve $\log J_{\lambda_m T}/J_{\lambda T}$ ganz oder theilweise eine Parabel, so müsste auch der Curvenzug der isochromatischen Curve ganz oder theilweise eine Parabel sein. Denn stellte f (Fig. 5) die Parabel $\log J_{\lambda_m T}/J_{\lambda T}$ dar, und ist s die gerade, diese Parabel in A tangirende Linie von der Form

$$s = \text{const.} + \frac{\alpha}{\beta} \log \frac{\lambda}{\lambda_m},$$

so wird A das Maximum der Curve, welche

$$\log \left\{ \left(\frac{\lambda_m}{\lambda} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}} \frac{J_{\lambda_m T}}{J_{\lambda T}} \right\}$$

als Function von $\log \lambda/\lambda_m$ entspricht. Die parallel der $\log J_m/J$-Richtung genommenen geraden Strecken zwischen s und f stellen die Ordinaten dieser neuen Curve dar. Diese ist also nach bekanntem geometrischen Satze ebenfalls eine Parabel. Sie ist ferner nach den Erörterungen auf p. 479 identisch mit der isochromatischen Curve, wenn deren Abscissen nach $\beta \log T/T_1$ gezählt werden. Es würde folgen, dass die isochromatische Curve für grössere Werthe von $\log (T/T_1)^\beta$ ein Maximum und eine Wiederabnahme der Intensität erfährt. Die Intensität der Strahlung einer Wellenlänge kann aber mit steigender Temperatur nur wachsen und sich höchstens asymptotisch einem Grenzwerth nähern. Man darf nicht annehmen, dass die Intensität einer Wellenlänge mit steigender Temperatur in irgend einem Temperaturbereich wieder abnimmt. Man würde nämlich sonst eine Vorrichtung angeben können, mittels welcher Wärme von einem kühleren Körper zu einem heisseren übergeht, sodass keine Arbeit dazu aufgewendet, sondern noch Energie dabei gewonnen würde. Es kann daher die Energiecurve wie die isochromatische Curve, erstere wenigstens in ihrem absteigenden Aste, keine Parabel sein. Wir haben oben gesehen, dass der absteigende Ast sich überhaupt nicht durch eine Parabel wiedergeben lässt. Aus den letzten Erörterungen schliessen wir, dass der absteigende

Digitized by Google

Ast der Energiecurve eine Asymptote haben muss, welche höchstens die durch die gerade Linie

$$s = c + \frac{\alpha}{\beta} \log \frac{\lambda}{\lambda_m}$$

angegebene Richtung abwärts besitzen kann. Die absteigenden Aeste der beobachteten Energiecurven sind von dieser Richtung noch weit entfernt, α/β hat den Werth 5,96, der entsprechende Werth für das äusserste Ende des beobachteten absteigenden Astes beträgt etwa 3. Die Asymptote der Weber'schen Curve hat die durch den analog definirten Werth 2 gekennzeichnete Richtung.

Aus den besprochenen Gesetzmässigkeiten ergiebt sich mit genügender Genauigkeit das Spectrum des metallenen Fallbrettes vor dem Spalt des Spectralapparates, welches im Mittel eine Temperatur von 15° C. oder 288° abs. hatte. Wir können[1]) dazu annehmen, das Spectrum des Schiebers sei ein Eisenoxydspectrum. Wir berechnen nach Formel (5)

$$\log \lambda_m = 0{,}9345, \qquad \lambda_m = 8{,}60,$$

und nach Formel (7)

$$\log J_{\lambda_m} = 0{,}461 - 2.$$

Aus dem Curvenzuge der Energiecurven ergiebt sich dann die Intensität für alle in Betracht kommenden Wellenlängen. Die so berechneten Intensitäten des Spectrums des Schiebers sind zu den entsprechenden Intensitäten gleicher Wellenlänge und höherer Temperatur hinzuaddirt (vgl. p. 462—464). Entsprach die Curve einer anderen Empfindlichkeit, so war die Intensität des Spectrums des Schiebers mit einem geeigneten Factor zu multipliciren. Im Beispiele der Curve für 437° C. ist die Correction auf den absoluten Nullpunkt gezeigt.

Die vorstehenden Betrachtungen beziehen sich auf das „normale Spectrum“, d. h. dasjenige, in welchem die innerhalb eines constant bleibenden Intervalles der Wellenlängen befindliche Energie als Function der Wellenlänge dargestellt wird. Wollte man statt dessen die Energie innerhalb eines constant gehaltenen Intervalles von Schwingungszahlen abhängig von den Schwingungszahlen betrachten, so erfahren die Gesetz-

1) Dass dies berechtigt ist, wird aus der Uebersicht über die Beobachtungen an den verschiedenen Körpern hervorgehen.

Digitized by Google

mässigkeiten folgende Aenderungen. Die im Obigen berechnete Intensität $J_{\lambda T}$ ist zu multipliciren mit

$$\frac{d\lambda}{d\frac{1}{\lambda}} = -\lambda^2$$

(wenn wir von dem constanten Factor absehen, um den sich $1/\lambda$ von der Schwingungszahl unterscheidet). Zu $\log J_{\lambda T}$ ist zu addiren $2\log\lambda$. Dabei ändert sich die Form der Energiecurve, und die Aenderung ist sofort zu übersehen, wenn in der logarithmischen Zeichnung, z. B. in der Fig. 3, schiefwinklige Coordinaten eingeführt würden. Ziehen wir durch den in die linke untere Ecke der Zeichnung verlegt gedachten Coordinatenanfangspunkt eine gerade Linie nach unten, sodass alle $\log J$ um const. $+ 2\log\lambda$ vermehrt werden, wenn wir die Ordinaten von dieser schrägen Linie an zählen, und rechnen wir die Abscissen nach den von den Ordinaten auf dieser schiefen Linie abgeschnittenen Strecken, so haben wir die entsprechende Curve, welche den Schwingungszahlen als Variabelen entspricht. Zur Raumersparniss ist diese schräge Gerade von der linken oberen Ecke aus gezogen: Linie *A*. Denkt man sich parallel zu dieser Linie eine Tangente an die Energiecurve gelegt, so berührt dieselbe die Energiecurve in dem Maximum der neuen Curve, und die längs den Ordinaten gerechneten Abschnitte zwischen der Tangente und der alten Curve stellen $\log J'_m/J'$ für die neue Curve dar. Sind die Energiecurven verschiedener Temperatur congruent, so bleiben sie es auch nachher, und die Wellenlängen der Maxima aller Curven würden um einen constanten Factor geändert. Das Gesetz (5) zwischen λ_m und T bleibt also bis auf die Zahlenconstante ungeändert. Wäre die Energiecurve eine Parabel von der Form

$$\left(\log\frac{\lambda}{\lambda_m}\right)^2 = 2p\log\frac{J_m}{J},$$

so würde die neue Curve ebenfalls eine Parabel, und $\log\lambda_m$, das Maximum der normalen Curve, würde, um $2p$ vergrössert, gleich $\log\lambda'_m$, dem Maximum der neuen Curve sein. Vorhandene Abweichungen von dem Parabelgesetze bleiben beim

Digitized by Google

Uebergange zur $1/\lambda$-Scala in ungefähr dem gleichen Maasse bestehen. Nach den Formeln (A) und (B) p. 467 ist

$$\log \lambda'_m = \log \lambda_m + \frac{2p(1-a)}{(1-2a)^2}\,.$$

Man kann also die Vergrösserung von λ_m aus den angeführten Zahlenwerthen von $2p$ und a überschlagen. Weiter befolgt das zum neuen λ'_m gehörige neue $J'_{\lambda'_m}$ das der Formel (7) ähnliche Gesetz: $J'_{\lambda'_m} = \text{const.}\, T^{\alpha - 2\beta}$; denn es gelten die Relationen:

$J'_{\lambda'_m} = J_{\lambda'} \,.\, \lambda'^{\,2}$, wenn λ' die Wellenlänge der alten Curve ist, bei welcher das Maximum der Energie der neuen Curve liegt.

$J_{\lambda'} = \text{const.}\, J_{\lambda_m}$

$\lambda' = \text{const.}\, \lambda_m$

Rechnet man ähnlich, wie ausgeführt, statt von A, von der Linie B an den Logarithmus der Intensität, so erhält man in logarithmischer Zeichnung die Curven, welche die Energie darstellen, die in einem constanten Intervall von $\log \lambda$ enthalten ist. Diese Energie entsteht aus der Energie der normalen Curve durch Multiplication mit $d\lambda/d\log\lambda = \lambda$; und die Linie B ist so gezogen, dass jedes $\log J$ um $\log \lambda + \text{const.}$ vermehrt wird, wenn man sie, oder eine Parallele zu ihr als neue Abscissenaxe betrachtet. Diese Curven bleiben ungeändert, wenn man λ mit $1/\lambda$ vertauscht. Sie stellen also auch die Energie dar, welche in einem constanten Intervall der Logarithmen der Schwingungszahlen enthalten ist. Der Logarithmus der Wellenlänge des Maximums der normalen Energiecurve vermehrt um p würde zum Maximum der neuen Curve gehören, wenn das Parabelgesetz gültig wäre. Nach den Formeln (A) und (B) beträgt die entsprechende Vermehrung von $\log \lambda_m$

$$\frac{p}{(1-a)^2}\left(1 - \frac{a}{2}\right).$$

Statt des Gesetzes (7) erscheint das neue $J'_{\lambda'_m}$ proportional mit $T^{\alpha-\beta}$, also[1]) proportional mit der Gesammtstrahlung. Diese Darstellung würde daher manche Vortheile bieten. Die übrigen Aenderungen sind ähnlich wie beim Uebergange zur Scala der Schwingungszahlen.

1) Vgl. p. 478.

Digitized by Google

Nachtrag im Juni 1896.

Eine bessere Darstellung, als durch die Formeln (A) und (B) p. 467 findet die Form der Energiecurve durch das folgende Gesetz:

$$\text{(C)} \qquad \log \frac{J}{J_m} = \alpha \left\{ \log e - \frac{\lambda_m}{\lambda} \log e - \log \frac{\lambda}{\lambda_m} \right\},$$

oder

$$\text{(D)} \qquad \frac{J}{J_m} = \left\{ \frac{\lambda_m}{\lambda} e^{\frac{\lambda - \lambda_m}{\lambda}} \right\}^{\alpha}.$$

In folgender Tabelle finden sich für die ausführlich besprochene Curve für Eisenoxyd von 437° C. die beobachteten und nach dieser Formel mit dem Werthe der Constanten $\alpha = 5{,}510$ berechneten J_m / J nebeneinander gesetzt:

Energiecurve 437° C. $\alpha = 5{,}510$.

λ/λ_m		1,122	1,259	1,413	1,585	1,778	absteigender Ast.
J_m/J	beob.	1,038	1,147	1,358	1,683	2,153	
	ber.	1,035	1,145	1.343	1,656	2,138	

λ/λ_m		0,978	0,794	0,708	0,631	0,562	0,501	ansteigender Ast.
J_m/J	beob.	1,039	1,170	1,432	1,934	2,911	5,170	
	ber.	1,039	1,171	1,450	1,984	3,050	5,355	

Die folgende Tabelle enthält die Werthe α, welche für die beobachteten Energiecurven des Eisenoxyds verschiedener Temperaturen einen möglichst guten Anschluss der Formel (C) an die Beobachtungen ergeben, wie der Werth $\alpha = 5{,}510$ für die Curve 437°. Bei einigen Curven erforderte das äusserste Ende des von kleinen Wellenlängen ansteigenden Astes (für $\lambda / \lambda_m < 0{,}5$ ungefähr) erheblich kleinere Werthe von α, sodass diese Punkte nach der Beobachtung erheblich höher, als nach der im übrigen anschliessend berechneten Formel lagen. Da es möglich ist, dass auf den bei höheren Temperaturen sehr steil ansteigenden Ast der beobachteten prismatischen Curve diffuses Licht vom Maximum gefallen ist, welches die Intensität hier vergrössert, so habe ich in der dritten Spalte diejenigen Werthe von α angeführt, welche sich ohne Berücksichtigung dieses Theils der hier abweichenden Curven ergeben. Daneben finden sich die Grenzen von λ / λ_m, innerhalb deren die Beobachtungen für die Berechnung der α der dritten Spalte verwerthet sind. Die zweite Spalte führt diejenigen α, welche

Digitized by Google

man erhält, wenn man diejenigen Curven, welche für noch kleinere λ/λ_m Beobachtungspunkte führen, so berechnet, dass sämmtliche Beobachtungspunkte verwerthet sind, ob sie abweichen oder nicht. Daneben finden sich die Grenzen von λ/λ_m, innerhalb deren die Beobachtungen für die Berechnung der α der zweiten Spalte verwerthet sind.

Tabelle der Werthe α sämmtlicher Energiecurven des Eisenoxydes.

Curve °C.	Spalte II			Spalte III		
	α	Grenzen d. λ/λ_m von	bis	α	Grenzen d. λ/λ_m von	bis
117	5,46	1	0,35	5,69	1	0,56
144,5				5,83	1	0,56
165	5,53	1	0,38	5,67	1	0,56
194	5,11	1,12	0,28	5,63	1,12	0,50
195				5,61	1	0,56
225	4,90	1	0,32	5,06	1	0,45
227				5,38	1	0,63
228				5,19	1	0,63
262				5,05	1	0,63
295	4,69	1,26	0,36	4,90	1,26	0,45
299				5,19	1,12	0,71
301				5,06	1,12	0.71
310				5,63	1,12	0,71
329				5,45	1,26	0,71
381				5,70	1,43	0,79
388				5,65	1,26	0,79
390	5,35	2,00	0,35	5,38	2,00	0,45
393	5,24	2,00	0,35	5,49	2,00	0,44
401				5,41	1	0,79
415				5,22	1	0,79
416	5,11	2,25	0,28	5,50	2,25	0,56
437	5,51	1,78	0,50	5,51	1,78	0,50
441				5,34	1,42	0,79
481				5,60	1	0,63
484	5,43	2,00	0,32	5,54	2,00	0,50
528	5,04	2,51	0,28	5,47	2,51	0,56
528				5,51	1,12	0.63
602				5,90	1,26	0,71
629				5,69	1,26	0,63
693	5,11	3,16	0,28	5,57	3,16	0,56
698				5,80	1,43	0,71
703	5,19	2,51	0,32	5,57	2,51	0,56
715				5,85	1,42	0,63
743				5,11	1,42	0,79
824				5,80	1,59	0,71
840,5				5,89	1,59	0,63
878				5,61	1,12	0,79
888				5,94	1,59	0,79

Digitized by Google

Curve °C.	Spalte III			Spalte III		
	α	Grenzen d. λ/λ_m von	bis	α	Grenzen d. λ/λ_m von	bis
937				5,93	1,78	0,89
973				6,00?	1	0,89
974,5				5,59	1,12	0,79
982				6,05	1,78	0,79
1001	5,33	3,16	0,45	5,41	3,16	0,63
1009				5,86	1,12	0,89
1053				6,06	1,78	0,79
1084				5,61	1,12	0,79
1124				5,42	1,12	0,79
	M. 5,213			M. 5,560		

Die Werthe α zeigen keinen regelmässigen Gang mit der Temperatur, sodass die Gleichheit der Curven für alle Temperaturen erhellt, wenn auch die Abweichungen der Curven untereinander noch ziemlich bedeutend sind. Einer Abweichung von 10 Proc. der beobachteten α vom Mittel entsprechen in einem mittleren Gebiete der λ/λ_m ca. 5 Proc. Abweichung der J/J_m, was wohl als Fehler der Beobachtung zugegeben werden kann.

Das Mittel der Werthe α der dritten Spalte, welche das treuere Bild der fehlerfreien Curve geben dürften, ist 5,560. Für Formel (7) war als Werth α im Exponenten von T berechnet 5,658, und während der erste Werth nur durch Wellenlängen- und Intensitätsmessungen gefunden ist, ist der zweite hauptsächlich durch Temperatur- und Intensitätsmessungen gefunden. Beide Zahlen sind als innerhalb der Beobachtungsfehler gleich anzusehen.

Daher lassen sich die Formeln (5), (7) und (D) zusammenfassen durch die eine Formel:

$$\text{(E)} \qquad J = c_1 \left(\frac{T}{c\, T^\beta} \right)^\alpha e^{-\frac{c_2}{\lambda T^\beta}} .$$

Der Zusammenhang der Constanten c_1 und c_2 dieser Formel mit den Constanten c und c' der Formeln (5) und (7) ist folgender:

$$c_1 = c'\, c^\alpha\, e^\alpha, \quad c_2 = \alpha \,.\, c.$$

Digitized by Google

Nach der Formel (E) ist das Gesetz der isochromatischen Curven des Eisenoxyds das folgende:

$$\text{(F)} \qquad \log J - \alpha(1 - \beta) \log T = \gamma_1 - \gamma_2 \frac{1}{T^\beta}.$$

Es ist der rechnerischen Untersuchung leicht zugänglich. Denn in dem Ausdrucke links darf für α ein Näherungswerth eingeführt werden. Dann ist der Ausdruck rechts als Function von $1/T^\beta$ betrachtet eine gerade Linie, und aus den Beziehungen:

$$\gamma_1 = \log c' \left(\frac{c\,e}{\lambda}\right)^\alpha,$$

$$\gamma_2 = \frac{a\,c}{\lambda} \log e,$$

ersieht man, dass man durch die Bestimmung der Constanten γ_1 und γ_2 dieser geraden Linie wiederum Werthe von α erhält. Die sechs für Eisenoxyd beobachteten Isochromatics liessen sich in der gezeigten Weise genügend genau durch gerade Linien darstellen und ergaben dann folgende Werthe für γ_1, γ_2 und α.

Berechnung der Isochromatics nach Formel (F).

Isochr. Curve für λ in μ	γ_1	γ_2	α aus γ_2	α aus γ_1	α Mittel
7,769	0,574	600	5,749	5,694	5,722
6,257	1,074	753	5,814	5,683	5,748
4,584	1,754	990	5,601	5,654	5,627
3,119	2,679	1471	5,660	5,647	5,654
2,249	3,421	1969	5,464	5,629	5,547
1,110	4,567	3422	4,685?	5,469	—

Als Mittel ergiebt sich ohne Berücksichtigung des α aus γ_2 der Curve für $\lambda = 1{,}110\,\mu$ 5,628, und ohne Berücksichtigung dieser ganzen Curve $\alpha = 5{,}660$. Diese Curve $\lambda = 1{,}110\,\mu$ bezieht sich auf den erwähnten, möglicherweise durch diffuses Licht grösserer Wellenlängen gefälschten, Theil des ansteigenden Astes der Curven. Daher kann γ_2 und mithin auch α zu klein erhalten sein.

Die drei Arten der Bestimmung der Werthe α, erstens nach Formel (7), zweitens nach dem Gesetz der Energiecurven Formel (D), drittens nach dem Gesetz der isochromatischen Curven Formel (F), sind nicht unabhängig voneinander. Viel-

Digitized by Google

mehr muss nach einer derselben der gleiche Werth von α resultiren, wenn die zwei anderen Bestimmungsarten diesen ergeben haben. Man könnte aus den Werthen γ_1 und γ_2 der Formel (F) die Werthe c' und α der Formel (7) bestimmen.

Als bester Werth von α zur Darstellung der Beobachtungen folgt

als Mittel der Energiecurven	5,560
und nach Formel (7)	5,658
mithin im Mittel	5,609

Die Zahlenwerthe der übrigen Constanten sind dann für Eisenoxyd:

$$c_1 = 213\,100 \text{ und } c_2 = 10\,470.$$

c_1 ist noch abhängig von der scheinbaren Grösse der strahlenden Fläche, der Empfindlichkeit des Bolometers und constanten Factoren, mit denen alle Intenstiäten bei der Berechnung multiplicirt sind. c_2 ist von diesen Umständen unabhängig. Hiermit ist das gesammte Beobachtungsmaterial über Eisenoxyd ziemlich vollständig und ziemlich treu wiedergegeben.

Soweit ich die Beobachtungen an den anderen von mir untersuchten Körpern bisher übersehe, lassen sie sich für jeden Körper durch die Formel (E) darstellen, nur dass die Constanten etwas andere Werthe erhalten, als für Eisenoxyd. Wird β in Formel (5) gleich Eins, ein Werth, dem sich die Beobachtungen für Eisenoxyd bereits ziemlich nähern, der durch meine Beobachtungen für einige andere Körper noch besser erreicht wird, und der vor Allem für einen absolut schwarzen Körper nach Wien's Theorie folgt, so nimmt Formel (E) die einfachere Gestalt an:

$$\text{(G)} \qquad J = c_1 \lambda^{-\alpha} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}.$$

Diese Formel würde bereits für Eisenoxyd[1]) keine ungebührlich grossen Abweichungen ergeben, wenn sie auch keine so gute Darstellung der Beobachtungen ist, wie Formel (E). Der gute Anschluss, den die Beobachtungen für einige der

1) c_2 müsste dann den Zahlenwerth $2600 \times 5{,}61 = 1460$ erhalten.

Digitized by Google

schwärzeren Körper, soweit sie bisher berechnet sind, an diese Formel ergeben, liess vermuthen, dass dieselbe nicht weit von dem wahren Gesetze der Emissionsfunction entfernt sei. Hr. W. Wien, dem ich dies mittheilte, schrieb mir, dass er genau das gleiche Gesetz mit dem Werthe $a = 5$ aus einigen Annahmen über die Erregung der Schwingungen für den absolut schwarzen Körper schon früher abgeleitet habe, und dass er seine Ableitung nunmehr publiciren wolle.

(Fortsetzung folgt.)

Hannover, Mai 1896.

Digitized by Google

3. *Ueber die Brechungsindices der Metalle bei verschiedenen Temperaturen; von A. Pflüger.*

Durch die Messung der Ablenkung eines Lichtbündels in sehr dünnen und spitzen Metallprismen hat Kundt[1]) folgende Werthe der Brechungsindices einiger Metalle für „rothes" Licht erhalten:

Silber	Gold	Kupfer	Platin	Eisen	Nickel	Wismuth
0,27	0,38	0,45	1,76	1,81	2,17	2,61

Ziemlich mit diesen übereinstimmende Werthe erhielten nach derselben Methode die Hrn. du Bois und Rubens[2]) und Shea[3]).

Nimmt man nun an, dass die Geschwindigkeit des rothen Lichtes in den Metallen diesen Werthen umgekehrt proportional sei, und setzt man die Geschwindigkeit im Silber gleich 100, so erhält man folgende Reihe:

Silber	Gold	Kupfer	Platin	Eisen	Nickel	Wismuth
100	71	60	15,3	14,9	12,4	10,1

Es ergiebt sich dann für diese sieben Metalle die Geschwindigkeit des rothen Lichtes annähernd proportional dem Leitungsvermögen für Electricität und Wärme.

Dieser Umstand hat Kundt zu dem Schlusse veranlasst, dass, wenn wirklich dieser Zusammenhang bestehe, er vielleicht auch in der Aenderung der betr. Eigenschaften mit der Temperatur zu Tage treten könne. Der Temperaturcoefficient des galvanischen Leitungsvermögens ist nach verschiedenen Beobachtern für reine Metalle im Durchschnitt 0,0037. Nähme man für den Temperaturcoefficienten der Lichtgeschwindigkeit denselben Werth an, so müsste beispielsweise der Brechungsindex des Goldes für blaues Licht, der etwa 1 beträgt, bei 100° Temperaturzunahme bis auf 1,37 wachsen, eine Zunahme,

1) Kundt, Wied. Ann. **34.** p. 469. 1888.

2) Du Bois u. Rubens, Wied. Ann. **41.** p. 507. 1890.

3) Shea, Wied. Ann. **47.** p. 177. 1892.

Digitized by Google

die sich nach der erwähnten Prismenmethode sehr wohl bestimmen liesse.

Kundt[1]) hat darum in einer zweiten Arbeit seine Metallprismen bei verschiedenen Temperaturen untersucht, und ist dabei zu dem Resultate gelangt, dass der Brechungsindex der Metalle sich mit der Temperatur ändert. Das Ergebniss seiner Untersuchung ist in folgender Tabelle enthalten:

Licht	Gold blau	Platin weiss	Nickel roth	Eisen roth	Silber weiss
Zimmertemperatur, n =	1,06	1,70	2,20	1,92	0,32
durchschnittlich ca. 100° höher, n =	1,72	2,10	2,69	2,54	0,46
Temperatur-coefficient =	0,0051	0,0027	0,0026	0,0040	0,0064

Nach diesen Resultaten würde also der Brechungsindex mit steigender Temperatur zu-, die Lichtgeschwindigkeit abnehmen, und der Temperaturcoefficient würde von derselben Grössenordnung wie der des Leitungsvermögens sein.

Dies Resultat lässt sich nun mit einigen Beobachtungen über Metallreflexion nicht in Einklang bringen. Hr. Sissingh[2]) hat eine Aenderung der Reflexionsconstanten des Eisens mit der Temperatur nicht nachweisen können. Hr. Drude[3]), der die Reflexion an Silber, Platin und Gold bis zu Temperaturen von 200° untersuchte, hat nur sehr geringe Aenderungen constatiren können. Endlich hat Hr. Zeeman[4]) Reflexionsbeobachtungen am Platin bis zu Temperaturen von 800° angestellt. Unter Zugrundelegung des Temperaturcoefficienten der obigen Tabelle hätte der Werth des Brechungsindex bei 800° das dreifache des Werthes bei gewöhnlicher Temperatur betragen müssen und die Reflexionsconstanten müssten ähnliche erhebliche Variationen aufweisen. Aber Hr. Zeeman

1) Kundt, Wied. Ann. **36.** p. 824. 1889.

2) Sissingh, Mesures de la polarisation elliptique de la lumière. Arch. Néerlandaises. **20.**

3) Drude, Wied. Ann. **39.** p. 538. 1890.

4) Zeeman, Communications from the laboratory of Physics at the university of Leiden. Nr. 20. 1895.

Digitized by Google

hat durchaus keine merkliche Aenderung derselben entdecken können.

Schon vor zwei Jahren hatte Kundt mich beauftragt, die vorliegende Frage einer erneuten Prüfung zu unterziehen, und zwar unter Anwendung der von ihm benutzten Apparate und derselben Versuchsanordnung, deren Aufbau er persönlich überwachte. Ich habe diese Untersuchung, die ich nach dem kurz darauf erfolgten Tode Kundt's wegen anderer dringender Arbeiten unterbrechen musste, nach dem Erscheinen der Zeeman'schen Abhandlung wieder aufgenommen. Bezüglich der Methode verweise ich ganz auf die citirte Kundt'sche Arbeit, der ich mich so streng als möglich angeschlossen habe.

Als Lichtquelle benutzte ich eine Bogenlampe mit vorgestelltem rothen Glase bez. einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak. Für die Beobachtungen mit spectral genau definirtem Licht wurde auf die Verschlussplatte des Collimatorrohres ein kleines sehr lichtstarkes Spectrum mittels eines Flintglasprismas entworfen, und der Spalt je nach Bedarf mit der gewünschten Spectralfarbe zur Deckung gebracht. Die Ablenkung wurde dann abwechselnd bei Zimmer- und bei einer etwa 90° höheren Temperatur gemessen. Die in der folgenden Tabelle niedergelegten Zahlen sind das Mittel aus jedesmal 80 bis 100 Beobachtungen.

Nickel. Rothes Licht. Brechender Winkel = 14,5 sec.

Temperatur =	20°	103°	22°	100°	20°
n =	2,23	2,35	2,26	2,26	2,27

Mittel: für ca. 100° n = 2,30; für ca. 20° n = 2,25.

Gold. Blaues Licht. Brechender Winkel = 20,8 sec.

Temperatur =	20°	105°	30°	18°	105°	20°
n =	1,39	1,36	1,38	1,38	1,42	1,41

Mittel: für 105° n = 1,37; für ca. 20° n = 1,39.

Gold. *F*-Linie. Brechender Winkel = 20,8 sec.

Temperatur =	20°	62°	113°
n =	1,06	1,03	1,02

Digitized by Google

Eisen. Rothes Licht. Brechender Winkel = 33,8 sec.

Temperatur =	18°	107°	18°	104°	18°	106°	18°	106°
n =	3,80	3,69	3,69	3,67	3,55	3,81	3,60	3,59

Mittel: für ca. 106° n = 3,69; für 18° n = 3,66.

Es ergiebt sich also das Resultat, dass der Brechungsindex sich *nicht*, oder, unter Berücksichtigung der Grösse der Beobachtungsfehler, nur in viel geringerem Maasse als das Leitvermögen mit der Temperatur ändert.

Gegen die Richtigkeit dieser Messungen könnte der Einwand erhoben werden, dass die benutzten Prismen nicht frisch angefertigt worden sind, und durch langes Liegen zum grösseren Theile in Oxyd übergeführt sein könnten. Wäre dies der Fall, so würde allerdings der Messung jede Bedeutung abzusprechen sein.

Ich habe mich aber überzeugt, dass dieser Einwand nicht gerechtfertigt ist, wenigstens nicht für das Gold und das Nickelprisma, und zwar auf Grund nachstehender Erwägungen.

Für Eisen haben schon die Hrn. du Bois und Rubens für rothes Licht den Werth 3,12, sowie Hr. Shea den Werth 3,03, also einen erheblich höheren als den Kundt'schen 1,81 gefunden. Die ersteren Herren halten ihren Werth aus stichhaltigen Gründen für den richtigeren, zumal ihre Prismen die anomale Dispersion des reinen Eisens zeigen. Das Eisenoxyd zeigt nach Kundt normale Dispersion, und den Brechungsindex 1,78. Leider habe ich vor zwei Jahren eine Prüfung der Dispersion nicht vorgenommen, doch habe ich nach Beendigung meiner Versuche das Prisma durch Glühen in Oxyd übergeführt, und den Werth $n = 2{,}58$ erhalten, statt des Werthes 3,60 für das nicht oxydirte Eisen. Immerhin will ich den Messungen am Eisen ausschlaggebende Bedeutung nicht beimessen.

Um so höheren Werth aber lege ich auf die Beobachtungen am Gold und am Nickel. Das Goldprisma hatte ausgezeichneten Metallglanz, spiegelte sehr gut, und war mit schöner grüner Farbe durchsichtig. Nun sind aber Goldprismen, welche geringe Beimengungen von Oxyd enthalten, mit mehr oder minder violetter Farbe durchsichtig. Eine Messung der Dispersion ergab das folgende Resultat:

Digitized by Google

	Li	Na	F	G
n =	0,20	0,38	1,04	1.55

Also für rothes Licht innerhalb der Fehlergrenzen im Einklang mit den Shea'schen Messungen. Dagegen giebt ein violettgrünlich durchsichtiges, oxydhaltiges Prisma für roth den Werth $n = 1,04$. Endlich sei bemerkt, dass Kundt selbst, wie ich, bei seinen Messungen ein mehrere Jahre altes Goldprisma benutzt hat. In der That ist wohl anzunehmen, dass ein Goldprisma bei sorgfältiger Aufbewahrung, wie in dem vorliegenden Falle, sich nicht wesentlich verändern wird.

Wie freilich die bedeutende Differenz zwischen den Shea'schen Beobachtungen für Na ($n = 0,66$), F ($n = 0,82$), und G ($n = 0,93$), und den meinigen zu erklären ist, vermag ich nicht anzugeben.

Das Nickelprisma endlich besass gleichfalls vorzüglichen Metallglanz und zeigte anomale Dispersion, nämlich die Werthe:

	C	Na	F
n =	2,23	1,87	1,67
(für Li δ	2,04)	(1,84)	(1,71)

die mit den (eingeklammerten) Werthen der Hrn. du Bois und Rubens gut übereinstimmen. Dieser Umstand ist umsomehr entscheidend, als das Nickeloxyd normal dispergirt, und für rothes Licht den Brechungsindex 2,18, für blaues den Werth 2,39 hat. Es kommt hinzu, dass das Nickel sich fast immer rein erhalten lässt. Da ausserdem das Prisma vortrefflich spiegelte, und im durchgehenden Lichte sehr scharfe Spaltbilder gab, bin ich geneigt, den Beobachtungen gerade an diesem Metall entscheidenden Werth beizulegen.

Es entsteht nun die Frage, wie die abweichenden Beobachtungen von Kundt sich erklären lassen. Ich glaube, nach den zahlreichen Erfahrungen, die ich auf diesem Gebiete gesammelt habe, annehmen zu dürfen, dass Kundt, der die grösste Fehlerquelle dieser Messungen, nämlich die ungenaue Einstellung des Spaltbildes, erkannt, und durch seine ausgezeichnete Collimationsmethode beseitigt hatte, doch vielleicht die Grösse dieser mit den Umständen sehr veränderlichen Fehlerquelle in einzelnen Punkten nicht völlig gewürdigt hat. Trotzdem der Kupferkasten, der die Prismen zum Zweck der Erhitzung umgiebt, durch schlechte Wärmeleiter isolirt ist,

Digitized by Google

ändert sich die Einstellung des Instrumentes mit höherer Temperatur recht erheblich. Es bedarf der genauesten Collimirung nicht allein vor, sondern auch nach jeder Beobachtungsreihe, um nicht Fehler zu übersehen, die grösser sind, als die zu messenden Grössen. Selbstverständlich hat Kundt auch diesen Umstand in Betracht gezogen. Aber es scheint ihm der äusserlich geringfügige Nebenumstand entgangen zu sein, dass die Aenderung der Einstellung mit der Temperatur einen ziemlich regelmässigen Gang verfolgt, und insbesondere nicht sofort aufhört, wenn die Temperatur constant geworden ist. Da nun die Methode damals noch nicht zu ihrer jetzigen Vollkommenheit ausgebildet war, musste diese Aenderung einestheils in ihrer Grösse um so eher unterschätzt werden, als sie sehr langsam erfolgt, andererseits musste sie durch ihre Stetigkeit die Resultate in dem Sinne beeinflussen, dass ein Wachsen der Ablenkung beobachtet wurde. Dazu kommt noch der Umstand, dass Kundt die Einstellung des Spaltbildes durch ein am Ocular angebrachtes Fadenmikrometer bewerkstelligte. Diese Procedur erforderte bei der Empfindlichkeit der Collimirung gegen jede Berührung des Oculars grössere Vorsicht, und darum weit mehr Zeit, als die jetzige Einstellungsmethode mittels der Alhidadenschraube. Dieser Zeitraum wurde noch vergrössert, wenn man die sehr umständliche Ablesung der Mikroskope des Theilkreises anwendete. Bei so langen Zeiträumen aber musste die Aenderung der Collimirung bedeutend schädlicher wirken, als jetzt, wo erstlich eine Beobachtungsreihe nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, und ausserdem die Collimation vor- und nachher geprüft wurde.

Es sei hier ausdrücklich hervorgehoben, dass die erwähnte erhebliche Fehlerquelle, nämlich die Aenderung der Collimation, nur bei der Beobachtung bei hohen Temperaturen auftritt. Im übrigen liefert die Kundt'sche Prismenmethode ausgezeichnete Resultate, die sehr wohl zur Prüfung der Theorie verwandt werden können. Die Abweichungen, die die Resultate verschiedener Beobachter für einige Metalle ergeben, sind nur auf mehr oder minder grossen Oxydgehalt zurückzuführen. In der That zeigen sowohl die Resultate für Jodsilber, als auch diejenigen, die ich für feste Farbstoffe[1]) nach derselben Methode

1) A. Pflüger, Wied. Ann. **56**. p. 412. 1895.

Digitized by Google

erhalten habe, und bei denen die letztere Fehlerquelle ausgeschlossen ist, für die verschiedensten Prismen genügende Uebereinstimmung. Endlich ist die Uebereinstimmung zwischen den Werthen der Brechungsindices des festen Fuchsins und Diamantgrüns, welche Hr. Walter[1]) aus den Reflexionsconstanten nach der Cauchy'schen Theorie berechnet hat, und den meinigen eine vortreffliche.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., Mai 1896.

1) Walter, Wied. Ann. 57. p. 394. 1896.

Digitized by Google

4. *Ueber das electrische Verhalten der von electrisirten Flüssigkeiten aufsteigenden Dämpfe; von G. Schwalbe.*

1. Einleitung.

Die einfachste Weise, die Erscheinungen der Luftelectricität zu erklären, wäre offenbar, dieselben auf die Wirkungen des electrischen Feldes der statisch geladenen Erde zurückzuführen. Sehen wir zu, inwieweit diese Annahme sich mit den Beobachtungen in Einklang bringen lässt. Bezeichne V das Potential, so ist dasselbe bekanntlich unter Annahme einer negativen Ladung der Erde definirt durch die Beziehung:

$$V = -\frac{M}{r}.$$

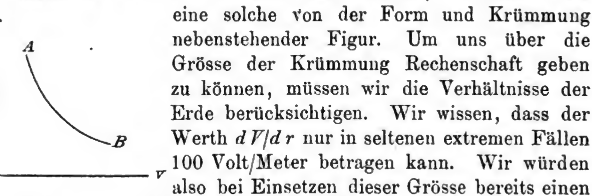
Das Potentialgefälle, d. h. also die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten innerhalb des Feldes im Abstande der Längeneinheit ergiebt sich sodann durch Differentiation:

$$\frac{d\,V}{d\,r} = +\frac{M}{r^2} = -\frac{V}{r}.$$

Die Aenderung dieses Potentialgefälles ergiebt sich abermals durch die Differentiation:

$$\frac{d^2\,V}{d\,r^2} = -\frac{2\,M}{r^3} = +\frac{2\,V}{r^2} = -\frac{2}{r}\,\frac{d\,V}{d\,r}.$$

Stellen wir uns diese Aenderung durch eine Curve dar, indem wir V und r zu Coordinaten wählen, so erhalten wir



eine solche von der Form und Krümmung nebenstehender Figur. Um uns über die Grösse der Krümmung Rechenschaft geben zu können, müssen wir die Verhältnisse der Erde berücksichtigen. Wir wissen, dass der Werth $d\,V/d\,r$ nur in seltenen extremen Fällen 100 Volt/Meter betragen kann. Wir würden also bei Einsetzen dieser Grösse bereits einen sehr geringen Werth für $d^2\,V/d\,r^2$ erhalten. Nun hat r, der Erdradius, den Werth von rund 6 000 000 m, also $2/r = 1/3\,.\,10^6$.

Digitized by Google

Es wird also

$$\frac{d^2 V}{d r^2} = - \frac{100}{3 . 10^6} \frac{V}{m}.$$

Hieraus würde sich ergeben, dass die vorhin angeführte Curve nur eine sehr minimale Krümmung haben kann und mithin nahezu eine gerade Linie wird, dass ferner die Aenderung des dV/dr mit der Höhe eine äusserst geringe sein würde, da sich erst bei einer Erhebung von etwa 30000 m ein Unterschied von 1 Volt ergeben würde.

Dies würde aber allen bisherigen Erfahrungen widersprechen, woraus folgt, dass noch andere Ursachen das Zustandekommen der fraglichen Erscheinungen bedingen müssen. Ueber dieselben ist man aber noch ganz im Unklaren; allerdings sind zahlreiche Vermuthungen und Hypothesen ausgesprochen, deren experimentelle Prüfung noch ein weites Feld der physikalischen Forschung bildet.

Wir wollen an dieser Stelle nur auf die Exner'sche Theorie eingehen, welche annimmt, dass beim Verdampfen des Wassers auf der (electrischen) Erde die Electricität durch die Dämpfe mit fortgeführt wird.

Der Gedanke, dass die Verdampfung bei dem Zustandekommen der Erscheinungen der Luftelectricität eine Rolle spielen müsse, ist an sich nicht neu. Schon Volta in seiner Bibliotheca physica vom Jahre 1788 schrieb die Ursache der atmosphärischen Electricität dem Processe der Verdampfung zu. Er gründete diese Ansicht auf die von ihm selbst und Bonnet[1]) gemachte Beobachtung, wonach die Verdampfung von Wasser, welches man auf glühende Kohlen schüttet, von Electricitätsentwickelung begleitet ist. Hingegen führte Pouillet[2]) den wichtigen Nachweis, dass in solchen Fällen eine Electricitätsentwickelung nur dann auftritt, wenn Theile des verdampfenden Wassers oder darin gelöster Salze sich an den Gefässwänden reiben. Dies wurde auch durch zahlreiche andere Versuche bestätigt, so von Schübler[3]), Peltier[4]),

1) Bonnet, New exper. on Electr. etc. London 1789.
2) Pouillet, Pogg. Ann. **11.** p. 417. 1827.
3) Schübler, Schweigg. J. **55.** 1829.
4) Peltier, Ann. de chim. et de phys. **75.** 1840.

Digitized by Google

Faraday[1]), Riess[2]), Reich[3]), Gangain[4]), Freemann[5]) und Blake.[6])

Da man früher nicht nur der Verdampfung, sondern auch der Condensation der Dämpfe die Eigenschaft zuschrieb, Electricität zu entwickeln, so sei an dieser Stelle noch besonders darauf hingewiesen, dass die hierauf bezüglichen Untersuchungen von S. Kalischer[7]) ebenfalls zu einem negativen Resultate geführt haben. Aus allen zuletzt angeführten Versuchen geht nun hervor, dass bei Ausschluss der Möglichkeit der Reibung der Theile des verdampfenden Wassers an der Unterlage keinerlei Electricitätsentwickelung bisher nachgewiesen worden ist.

Da die hier angeführten Versuche alle mit der grössten erreichbaren Präcision ausgeführt worden sind, so muss die Theorie, als fände eine Electricitätsentwickelung bei der Verdampfung von Flüssigkeiten statt, als unbegründet betrachtet werden.

Dagegen hat eine andere Anschauung noch nicht ihre endgültige Erledigung gefunden. Es haben nämlich zuerst Buff[8]) und de la Rive[9]) die Ansicht vertreten und durch Versuche zu bestätigen gesucht, dass beim Verdampfen einer electrisch geladenen Flüssigkeit der Dampf Electricität mit sich führt. Es muss gleich an dieser Stelle bemerkt werden, dass Blake[10]) auch diese Frage experimentell untersucht hat und zwar mit den feinsten Hülfsmitteln und unter Ausschluss störender Einflüsse und im Gegensatz zu Buff und de la Rive zu dem Resultate gelangt ist, dass diese Dämpfe electrisch neutral sein müssen.

Dies war der Stand der in der Ueberschrift bezeichneten Frage im Jahre 1883. Dieselbe ist sodann von Exner wieder

1) Faraday, Exp. Res. **19.** 1846.
2) Riess, Pogg. Ann. **69.** p. 286. 1845.
3) Reich, Abh. bei Begründung der k. sächs. Akad. der Wiss. 1846.
4) Gangain, Compt. rend. **38.** p. 1012. 1854.
5) Freemann, Phil. Mag. (5) **13.** 1882.
6) Blake, Wied. Ann. **19.** p. 518. 1883.
7) S. Kalischer, Wied. Ann. **20.** p. 614. 1883.
8) Buff, Lieb. Ann. **89.** 1854.
9) de la Rive, Traité d'électricité **3.** p. 190. 1858.
10) Blake, Wied. Ann. **19.** p. 518. 1883.

Digitized by Google

aufgenommen und zur Ausarbeitung einer Theorie der Luftelectricität benutzt worden.

Wir werden uns daher im Folgenden zunächst mit den Exner'schen Versuchen zu beschäftigen haben.

2. Die Exner'schen und Blake'schen Versuche.

Exner geht aus von einem von Mascart[1]) beschriebenen Experiment. Derselbe suchte den Nachweis dafür, dass beim Verdampfen einer electrischen Flüssigkeit die Dämpfe electrisch sind, auf indirectem Wege in der Weise zu erbringen, dass er zeigte, dass die Verdampfung einer electrisirten Flüssigkeit schneller vor sich geht, als einer unelectrischen. Exner hat den Mascart'schen Versuch später mit Erfolg wiederholt. Doch hat Mascart selbst hervorgehoben, mit wie grossen Schwierigkeiten dieser Versuch verknüpft ist; auch hat er keinerlei Zahlen mitgetheilt. Aber selbst, wenn, wie es nach Exner scheint, electrisches Wasser thatsächlich schneller verdampfen sollte, als unelectrisches, so folgt daraus noch keineswegs ein Mitschleppen der Electricität durch die Dämpfe.

Exner hat daher auch einen directen Beweis versucht und hierzu folgende Versuchsanordnung getroffen. Ein grosses Metallgefäss wurde isolirt aufgestellt und über die Mitte desselben von oben ein kleines, ebenfalls isolirtes Porzellanschälchen gebracht, das etwa mit einer geriebenen Siegellackstange electrisirt wurde. Wurde dasselbe 1—2 Minuten nach der Ladung wieder entfernt, so zeigte sich das untere Gefäss nur schwach mit gleichnamiger Electricität geladen. Wurde nun das obere Gefäss mit einer stark verdampfenden Flüssigkeit, deren Dämpfe nach unten herabsinken, wie Alkohol oder Aether, angefüllt und sodann abermals über das vorher abgeleitete Gefäss gebracht, so erwies sich das letztere nach Ablauf der gleichen Zeit bedeutend stärker gleichnamig geladen. Hierin glaubt Exner einen untrüglichen Beweis dafür erblicken zu dürfen, dass eine Ueberführung der Electricität durch die Dämpfe stattfindet.[2])

---

1) Mascart, Compt. rend. **86.** p. 575. 1878.

2) Vgl. Exner's Repert. **22.** p. 412 und Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. zu Wien **93.** p. 222. 1886.

Digitized by Google

Bedenken gegen die Richtigkeit dieser Beweisführung wird aber jeder erheben müssen, welcher die oben bereits erwähnten Versuche von Blake[1]) kennt. Diese Versuche dürften beweisend dafür sein, dass eine Fortführung der Electricität durch die Dämpfe nicht stattfindet, wogegen durch den Exner'schen Versuch das Gegentheil in keiner Weise bewiesen ist. Porzellan ist ja bekanntlich ein sehr guter Isolator. Wenn also der obere Körper durch Hinzufügen einer Flüssigkeit leitend gemacht wird, er mithin im Stande ist, eine stärkere Ladung anzunehmen, so kann durch Zerstreuung in die Luft mehr Electricität auf die untere Schale übergehen, als ohne die leitenden Flüssigkeiten. Dass diese Auffassung die richtige ist, dafür spricht der Umstand, dass mir bei Verwendung eines Metallgefässes als obere Schale es in keiner Weise gelungen ist, diesen Unterschied zwischen verdampfender Flüssigkeit und trockener Schale constatiren zu können. Ich meine also sagen zu dürfen, dass die hinzugefügte Flüssigkeit die Capacität des Porzellangefässes sehr bedeutend vermehrte, die des Metallschälchens dagegen kaum, und dass auch die electrische Wirkung auf das andere Gefäss vermehrt werden musste, wenn die Flüssigkeit auf das Porzellangefäss kam, nicht aber im Falle des Metallgefässes.

Es mögen nunmehr die Blake'schen Versuche wegen der hohen Bedeutung, welche dieselben für die ganze Frage besitzen, hier kurz beschrieben werden: Die bewegliche Platte A eines Kohlrausch'schen Condensators wurde in Verbindung mit der Aluminiumplatte eines Thomson'schen Quadrantelectrometers gebracht. Auf der unbeweglichen Collectorplatte B wurde durch Condensation warmer Wasserdämpfe eine Wasserschicht gebildet. Ist B erwärmt und in Verbindung mit dem einen Pole einer galvanischen Batterie, deren zweiter Pol zur Erde abgeleitet ist, und wird dann die kalte Platte A bis auf eine Entfernung von etwa 1 mm genähert, so findet auf A eine ziemlich reichliche Condensation, aber keinerlei Electricitätsentwickelung statt.

Es würde zu weit führen, die sehr sorgfältigen Versuchsanordnungen zu beschreiben, mittels deren Blake auch für

1) Blake, Wied. Ann. 19. p. 518. 1883.

Digitized by Google

wässerige Lösungen (mit denen wir es ja in der Natur zu thun haben) und für Quecksilberdampf zu demselben Resultat gelangte. Erwähnt sei nur, dass er bei den Versuchen mit Seewasser sich der Methode bediente, auf einer Metallkugel die Abnahme der electrischen Spannung zu messen und zu sehen, wie gross dieselbe bei kaltem und wie gross bei stark verdampfendem Seewasser war. Er fand zwischen der Wirkung beider nur einen Unterschied von 0,088—0,288 Daniell. Es lag nahe, nach einer analogen Methode die ganze Frage noch einmal zu untersuchen.

3. Eigene Versuche.[1])

Zur Untersuchung der vorliegenden Frage habe ich einen etwas anderen Weg als Blake eingeschlagen, welchen ich bereits andeutete. Wenn nämlich die Dämpfe einer auf einer Platte oder auf einer Scheibe verdampfenden Flüssigkeit Electricitätsmengen mit sich führen, so muss nothwendiger Weise der Electricitätsverlust nach einer bestimmten Zeit ein weit grösserer sein, als wenn die Abnahme der Spannung ohne verdampfende Flüssigkeit vor sich geht, sobald nachgewiesen ist, dass ein Substanzverlust, bei welchem die sich entfernenden Theile sicher Electricität mit sich führen, eine derartig schnellere Abnahme bedingt. Ein solcher Fall liegt z. B. vor, wenn die Platte mit einem sehr feinen, stäubenden Pulver (z. B. feinem Kieselsäurepulver) vor der Ladung bestreut ist. Ich habe daher in sogleich genauer zu beschreibenden Weise die Abnahme der Spannung einer electrisirten Platte innerhalb einer bestimmten Zeit für verschiedene Fälle zu messen gesucht, nämlich bei trockener Platte, oder, wenn auf derselben eine Flüssigkeit verdampfte, oder wenn ein feines, leicht stäubendes Pulver darauf war.

Als Messinstrument diente mir ein nach den Angaben der Hrn. Elster und Geitel in Wolfenbüttel construirtes Thomson'sches Quadrantenelectrometer. Die Construction desselben weicht in keinem wesentlichen Punkte von der eines gewöhnlichen Thomson'schen Instrumentes ab. Von der Brauchbarkeit des Instrumentes mögen die folgenden Resultate der Prüfung

---

1) Vgl. auch hierauf bezügliche Versuche, deren Resultate sich mit den hier gefundenen gut in Uebereinstimmung bringen lassen, von W. Wirtz, Wied. **37.** p. 516. 1889.

Digitized by Google

zeugen, welche durch Einschalten zweier Trockensäulen erfolgte, deren Constanz für die Zeit der Messung controllirt wurde.

Einschaltung von	Grösse des Ausschlages bei einem Abstand von 2,25 m zwischen Spiegel und Scala				
Säule I	49,8	48,2	48,6	49,8	48,8
„ II	36,8	36,4	36,7	36,8	36,6
„ I+II	87,2	87,6	87,6	87,8	87,3
„ I−II	12,4	12,1	11,8	12,0	12,8

Also:	Mittel	Berechneter Werth	Abweichung
Säule I	49,0	—	—
„ II	36,7	—	—
„ I+II	87,5	85,7	+ 1,8
„ I−II	12,2	12,3	− 0,1

Man sieht, dass diese Werthe befriedigende sind. Die nächste Aufgabe war, das Instrument auf Volt zu aichen, um bei den nachfolgenden Messungen genau angeben zu können, mit welchen Spannungen gearbeitet wurde. Die Aichung geschah nach zwei Methoden:

1. durch Einschalten eines Accumulators von bekannter electromotorischer Kraft (= 1,8 Dan.);

2. durch Einschalten eines Normal-Daniell. (Die Nadel war ebenso wie bei den späteren Versuchen durch eine Zamboni'sche Säule geladen.) Die Resultate waren folgende:

Versuch		Doppelter Ausschlag in Millimeter Scalentheilen
I	Accum.	127,2
	Daniell	70,0
II	Accum.	127,0
	Daniell	69,9
III	Accum.	126,8
	Daniell	70,2
IV	Accum.	126,9
	Daniell	70,0
V	Accum.	126,0
	Daniell	70,0

Im Mittel war der Ausschlag in Millimeter Scalentheilen gemessen bei Einschaltung des Accumulators 126,8, bei Einschaltung des Daniell 70,0. Das Verhältniss Accum./Daniell berechnet sich hiernach zu 1,81, also fast genau den früheren Bestimmungen entsprechend. Da bei den obigen Messungen stets der doppelte Ausschlag (sowohl rechts als auch links) beobachtet wurde, so entsprach also einem Daniell (= 1,17 Volt)

Digitized by Google

ein Ausschlag von 35,5 mm Scalentheilen, wonach sich leicht eine Tabelle für die Umrechnung von beobachteten Millimetern Scalentheilen in Volt aufstellen lässt. Die von mir benutzte Versuchsanordnung war nun die folgende:

Der Nadel wurde mittels einer Zamboni'schen Trockensäule eine constante Ladung mitgetheilt, der zweite Pol der Säule war durch Verbindung mit der Gasleitung des Hauses zur Erde abgeleitet; ebenso war natürlich das Gehäuse, welches das Instrument gegen Staub und sonstige schädliche Einflüsse schützen sollte, zur Erde abgeleitet.

Die beiden Quadrantenpaare waren mit einem Commutator verbunden, welcher aber lediglich als Schlüssel diente, und zwar so, dass das eine Quadrantenpaar stets zur Erde abgeleitet war, während das andere mit der Platte, deren Spannung gemessen werden sollte, in Verbindung stand. Die Ladung der Messingplatte von 23 cm Länge und 20 cm Breite geschah stets mittels einer Influenzmaschine. Bemerkt muss werden, dass die mitgetheilten Resultate zunächst natürlich nur innerhalb der hier zur Anwendung gelangten Spannungen (bis zu 10 Volt) Gültigkeit haben. Die Versuche wurden in der oben beschriebenen Weise vorgenommen mit

1. trockener leerer Platte,
2. Platte mit verdampfendem Alkohol,
3. Platte mit langsam verdampfendem kalten Wasser,
4. Platte mit verdampfendem Aether,
5. Platte mit verdampfendem heissen Wasser,
6. Platte mit heissem Wasser, dessen Dämpfe durch Zudecken verhindert waren, sich zu entfernen,
7. Platte, auf welcher sich ein heisses Metallstück befindet,
8. Platte, welche mit Glaspulver und
9. mit sehr feinem Kieselsäurepulver bestreut war.

Der Zweck der unter 6, 7, 8 und 9 genannten Versuche wird sich aus den folgenden Ausführungen unmittelbar ergeben. Vorerst mögen aber die Beobachtungsreihen und ziffernmässigen Resultate der Messungen im Zusammenhange mitgetheilt werden. Die Anfangsladung betrug stets etwa 10 (meist 9,7 Volt); die aufeinanderfolgenden (einseitigen) Ablesungen liegen stets um den Zeitraum von 1 Minute auseinander. Es ergab sich:

Digitized by Google

Beobachtungsreihe.

I. Trockene Platte		II. Trockene Platte	
Ausschlag mm	Volt	Ausschlag mm	Volt
296,0	10,1	286,0	9,7
156,0	5,3	156,0	5,3
86,0	2,9	86,0	2,9
41,0	1,4	18,0	0,6
25,0	0,85	15,0	0,5
20,1	0,7	13,2	0,4
18,2	0,6	12,5	0,4
17,2	0,6	12,0	0,4
15,9	0,5	11,0	0,4
14,2	0,5	10,2	0,3

II. Alkohol.

Ausschlag mm	Volt	Ausschlag mm	Volt
286,0	9,7	286,0	9,7
155,2	5,3	108,0	3,7
86,2	2,9	77,2	2,6
56,2	1,9	60,5	2,0
39,9	1,4	55,2	1,9
30,2	1,0	37,8	1,3
22,2	0,7	30,2	1,0
20,1	0,7	25,0	0,85
18,2	0,6	20,2	0,7
16,0	0,5	17,2	0,6
14,2	0,5	16,6	0,6

III. Kaltes Wasser.

Ausschlag mm	Volt	Ausschlag mm	Volt
286,0	9,7	286,0	9,7
156.0	5,3	144,0	4,9
58,2	2,0	46,2	1,6
37,5	1,3	31,0	1,0
30,0	1,0	20,8	0,7
23,8	0,8	17,2	0,6
20,2	0,7	16,0	0,5
19,2	0,6	15,2	0,5
16,0	0,5	14,2	0,5
12,2	0,4	12,4	0,4
11,0	0,4	12,2	0,4

IV. Aether.

Ausschlag mm	Volt	Ausschlag mm	Volt
286,0	9,7	286,0	9,7
124,1	4,2	101,2	3,4
64,5	2,2	61,5	2,1
43,2	1,5	42,2	1,4
31,0	1,0	31,8	1,1
24,2	0,8	26,0	0,9
20,0	0,7	21,2	0,7
15,8	0,5	17,8	0,6
12,8	0,4	15,2	0,5
11,2	0,4	13,2	0,4
10,0	0,3	12,2	0,4

Digitized by Google

V. Heisses Wasser.

I. Ausschlag mm	Volt	II. Ausschlag mm	Volt
286,0	9,7	286,0	9,7
68,2	2,3	84,5	2,9
35,4	1,2	47,0	1,6
24,0	0,8	34,2	1,2
15,5	0,5	25,8	0,9
10,2	0,3	20,2	0,7
9,0	0,3	18,0	0,6
8,0	0,3	15,9	0,5
7,2	0,2	14,0	0,5
6,2	0,2	11,9	0,4
5,0	0,2	11,2	0,4

VI. Heisses Wasser, dessen Dämpfe durch Zudecken gehindert wurden, sich zu entfernen.

I. Ausschlag mm	Volt	II. Ausschlag mm	Volt
286,0	9,7	286,0	9,7
113,0	3,8	110,2	3,7
65,5	2,2	64,2	2,2
40,2	1,4	40,8	1,4
28,1	1,0	29,5	1,0
19,2	0,6	23,0	0,8
15,0	0,5	17,2	0,6
11,2	0,4	13,8	0,5
10,5	0,3	11,8	0,4
9,0	0,3	10,0	0,3
8,2	0,3	8,5	0,3

VII. Heisses Metall.

I. Ausschlag mm	Volt	II. Ausschlag mm	Volt
286,0	9,7	286,0	9,7
104,2	3,5	83,2	2,8
57,5	1,9	56,0	1,9
40,0	1,4	43,0	1,5
29,2	1,0	29,7	1,0
23,2	0,8	23,0	0,8
19,1	0,7	19,2	0,6
15,9	0,5	16,2	0,5
13,0	0,4	15,0	0,5
10,8	0,4	12,8	0,4
9,5	0,3	11,0	0,4

VIII. Glaspulver.

I. Ausschlag mm	Volt	II. Ausschlag mm	Volt
286,0	9,7	286,0	9,7
103,1	3,5	104,2	3,5
55,0	1,9	59,0	2,0
40,0	1,4	40,0	1,4
28,2	0,9	25,0	0,85
21,2	0,7	19,8	0,7
16,0	0,5	15,0	0,5
13,0	0,4	12,2	0,4
10,8	0,4	9,8	0,3
9,0	0,3	8,0	0,3
8,0	0,3	6,0	0,2

Digitized by Google

Beobachtungsreihe.

IX. Feines Kieselsäurepulver.

I. Ausschlag mm	I. Volt	II. Ausschlag mm	II. Volt
286,0	9,7	286,0	9,7
72,2	2,4	96,1	3,3
30,0	1,0	49,2	1,7
14,8	0,5	28,2	1,0
8,2	0,3	19,0	0,6
4,0	0,1	14,2	0,5
2,2	0,1	10,0	0,3
1,5	0,0	8,2	0,3
0,5	Nullpunkts-Schwankungen	5,1	0,2
0,2		3,0	0,1
0,2		1,0	0,0

Aus diesen Beobachtungsreihen lassen sich folgende ziffernmässige Resultate ableiten: Die Spannung, auf welche die Ladung innerhalb 10 Minuten von dem Anfangswerthe von 10 Volt sank, betrug:

	bei der	nach Beobachtungsreihe I	II	im Mittel
I.	trockenen Platte	0,34	0,48	0,41
II.	Platte mit verdampfendem Alkohol	0,48	0,56	0,52
III.	„ „ „ kalten Wasser	0,37	0,41	0,39
IV.	„ „ „ Aether	0,34	0,41	0,38
V.	„ „ „ heissen Wasser	0,17	0,41	0,29
VI.	„ „ „ heissen Wasser, welches zugedeckt war	0,31	0,31	0,31
VII.	„ „ heissem Metall	0,32	0,36	0,34
VIII.	„ „ Glaspulver	0,27	0,20	0,23
IX.	„ „ feinem Kieselsäurepulver	0,01	0,03	0,02

Ausserdem wurden auf dem Wege directer Beobachtung noch folgende Resultate erlangt:

Damit die Spannung von 10 Volt auf 1 Volt zurückgehe, waren erforderlich:

bei	nach Beobachtungsreihe I	II	Mittel
trockener Platte	3′ 10″	3′ 5″	3′ 7½″
Platte mit verdampfendem Alkohol	4′ 0″	2′ 30″	3′ 15″
„ „ „ kalten H_2O	4′ 0″	3′ 25″	3′ 42″
„ „ „ Aether	4′ 10″	4′ 16″	4′ 13″
„ „ „ heissen H_2O	2′ 30″	3′ 30″	3′ 0″
„ „ heissem H_2O, welches zugedeckt war	3′ 45″	4′ 0″	3′ 52½″
„ „ „ Metall	3′ 50″	3′ 55″	3′ 52½″
„ „ Glaspulver	3′ 47″	3′ 40″	3′ 43½″
„ „ feinem SiO_2-Pulver	2′ 3″	2′ 57″	2′ 30″

Digitized by Google

4. Discussion der Resultate.

Aus den vorstehend mitgetheilten Beobachtungen kann ein Einfluss der Verdampfung nicht constatirt werden. Beschränken wir uns zunächst auf die zuerst mitgetheilten Zahlen, so zeigt sich eine grössere Abweichung in erster Reihe bei der Verdampfung von Alkohol; es erwies sich die Abnahme noch etwas langsamer, als bei trockener Platte, und kann daher nicht als Stütze für die Exner'sche Theorie gelten. Dagegen ergab sich, wie man sieht, bei der Verdampfung von heissem Wasser eine etwas schnellere Abnahme, während verdampfendes kaltes Wasser oder Aether keinerlei Einfluss hatten. Es handelte sich nunmehr darum, die Ursachen für das abweichende Verhalten des (schnell) verdampfenden heissen Wassers zu entdecken. Es lässt sich nämlich zeigen, dass diese Erscheinung nicht mit dem Verdampfen, sondern lediglich mit dem Vorhandensein eines heissen Körpers zusammenhängt. Wenn man nämlich das Aufsteigen des Dampfes durch Zudecken hindert oder das heisse Wasser durch einen heissen Metallklotz ersetzt, so wird, wie die Versuche VI und VII lehren, die Geschwindigkeit der Entladung dadurch nicht wesentlich beeinflusst. Es ist offenbar ein aufsteigender Luftstrom an dem warmen Gegenstande gewesen, welcher Staubtheilchen und mit diesen Electricität emporführte. Es ist nicht ausgeschlossen, dass ähnliche Vorgänge auch in der Natur vorkommen dürften. Die Versuche VIII und IX beweisen, dass unsere Versuchsanordnung geeignet ist, eine Abnahme der Spannung nachzuweisen, wenn eine solche thatsächlich durch das Fortfliegen materieller Theilchen bedingt ist. Es wurde zunächst Glaspulver und später sehr fein vertheiltes Kieselsäurepulver auf die Platte gebracht.

Es zeigt sich hier nun eine bedeutend schnellere Spannungsabnahme, besonders bei dem sehr stäubenden Kieselsäurepulver, während das nicht so feine Glaspulver die Erscheinung nur in geringerem Grade zeigt. Die auf dem Wege directer Beobachtung erlangten Zahlen für die Zeit, welche nöthig ist, damit die Spannung von 10 Volt auf 1 Volt zurückgehe, lassen die zuerst erwähnten kleineren Unterschiede wenig oder gar nicht erkennen, so dass man fast versucht ist, dieselben auf Rechnung der Beobachtungsfehler zu setzen. Auf

Digitized by Google

jeden Fall zeigt sich aber, dass bei Kieselsäurepulver eine stärkere Abnahme erfolgt.

Einem Einwande muss indessen hier noch begegnet werden, ehe zu allgemeinen Schlussfolgerungen übergegangen werden kann: Man könnte sagen, das abweichende Verhalten des Pulvers sei durch die besondere Beschaffenheit desselben bedingt. Da nämlich die einzelnen Pulvertheilchen gewissermassen Spitzen und Ecken darstellen, so müssen in Folge dessen Spitzenerscheinungen eintreten, d. h. die Electricität muss schneller entweichen, als ohne das Pulver. Dieser Einwand liegt sehr nahe und kann nur entkräftet werden, wenn gezeigt wird, dass bei Herstellung einer rauhen Oberfläche, ohne Fortfliegen einzelner Theilchen, die Erscheinungen, welche sich beim Pulver zeigen, nicht auftreten. Eine rauhe Oberfläche kann etwa hergestellt werden durch Auflegen von Schmirgelpapier oder dadurch, dass man auf die Platte kleine, spitze Glaskörperchen, welche vermöge ihrer Schwere nicht fortzufliegen vermögen, bringt, oder endlich dadurch, dass man mittels einer Feile rauh gemachte Metallstücke auf die Platte bringt. Ich habe diese Einzelheiten experimentell ausgeführt und in der That das Verhalten des Pulvers in keinem dieser Fälle wiederfinden können; übrigens spricht schon das verschiedene Verhalten des gröberen Glaspulvers und des feineren Kieselsäurepulvers für eine Abnahme der Spannung durch Substanzverlust. Ich will hier zum Belege noch zwei hierher gehörige Beobachtungsreihen anführen, wobei bemerkt sei, dass abwechselnd bei glatter und bei rauher Oberfläche beobachtet wurde. Es ergab sich, dass bei 10 Volt Anfangsspannung die Spannung auf 1 Volt zurückging; bei

	glatter	rauher	glatter	rauher
	Oberfläche			
nach	3′ 15″	3′ 15″	3′ 0″	3′ 10″.

Hiernach dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass keine merkliche Spitzenwirkung zu constatiren war, sondern dass das Verhalten des Pulvers thatsächlich auf Substanzverlust zurückzuführen ist.

Suchen wir nun in die für die trockene Platte, für kaltes Wasser und Aether gewonnenen Beobachtungsreihen, welche, wie wir gesehen haben, eine gute Uebereinstimmung unter sich zeigen, eine Gesetzmässigkeit zu bringen.

Digitized by Google

Die Spannungen lassen sich leicht durch Curven darstellen, welche einen recht regelmässigen Verlauf und die Eigenthümlichkeit aufweisen, dass das Verhältniss eines Ausschlages zum darauf folgenden zwar kein constantes, aber ein constant abnehmendes ist, wenn man von grösseren Ausschlägen zu kleineren übergeht. Zu weiteren Schlussfolgerungen hierüber reichen die vorliegenden Beobachtungen nicht aus; auch würde eine Untersuchung ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegen.

5. Allgemeine Schlussfolgerungen.

Aus den vorstehenden Versuchen lässt sich folgendes Resultat ableiten:

Wenn einem electrisirten Leiter Substanz entzogen wird, so erfolgt die Abnahme des Potentials merklich schneller, als ohne Substanzverlust, sofern die sich entfernende Substanz im Stande ist, Electricität mit sich zu führen, wie dies bei trockenen Pulvern der Fall ist. Es deutet also eine beschleunigte Abnahme des Potentiales auf ein Mitführen von Electricität. Nun kann aber für verdampfende Flüssigkeiten, trotz des hierbei stattfindenden Substanzverlustes, keine schnellere Abnahme des Potentiales constatirt werden, was zu dem Schlusse berechtigt, dass diese Dämpfe keinerlei Electricität mit sich führen.

Da dieses Resultat mit den Ergebnissen Blake's übereinstimmt und andererseits, wie wir ausführten, die Exner'schen Versuche wohl nicht als beweisend angesehen werden können für die Fortführung der Electricität durch die Dämpfe, so darf wohl mit Recht behauptet werden, dass die Exner'sche Theorie der Luftelectricität bisher der experimentellen Stütze entbehrt, wenngleich zugegeben werden muss, dass Beobachtungen in der Natur für einen Zusammenhang zwischen atmosphärischem Potentialgefälle und Wasserdampfgehalt der Luft sprechen.

Die vorstehende Untersuchung wurde im physikalischen Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule unter Leitung des Herrn Professor Börnstein ausgeführt, welcher derselben stets das grösste Interesse entgegenbrachte. Auch an dieser Stelle möchte ich ihm daher meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Digitized by Google

5. *Ueber Widerstandsmessungen von Electrolyten mit Wechselströmen durch das Dynamometer; von F. Kohlrausch.*

Bei Gelegenheit einer Discussion scheinbarer Uebergangswiderstände an den Electroden für Wechselströme[1]) leitet Hr. M. Wien ab, dass von meinen mit dem Sinusinductor und dem Dynamometer gefundenen Widerständen der Betrag 0,03 bis 0,05 Ohm abzuziehen sei und schliesst mit dem Satze: „Die Correction dürfte nur bei gut leitenden Flüssigkeiten bis zu einigen Promille ansteigen.“

So dankenswerth jene Schätzung des Uebergangswiderstandes ist, so würde doch Hr. M. Wien die letztere Bemerkung vermieden haben, wenn er die Arbeiten[2]), auf welche dieselbe sich bezieht, auf die Richtigkeit seiner Behauptung geprüft hätte, wozu ich das Material, gerade um einer eventuellen Kritik willen, vollständig gegeben habe. Denn für seine Behauptung würde, wenn man das Wort „einige“ auch nur durch seinen kleinsten Werth, nämlich durch zwei, ersetzt, nothwendig sein, dass die beobachteten Flüssigkeitswiderstände bis auf etwa 20 Ohm hinuntergingen. Statt dessen kommen bei mir, bez. Grotrian und mir, als kleinste Widerstände solche um 50 Ohm herum vor, und selbst diese (mit bewusster

1) M. Wien, Wied. Ann. **58.** p. 65. 1896. — Die Ursache der von Hrn. W. beobachteten Erscheinung betreffend wäre zu überlegen, ob nicht ein Zeitverlust bei der Wiedervereinigung der Ionen, möglicherweise mit deren Eindringen in die Electrode im Zusammenhang stehend, einen Rest von Polarisation bewirkt.

Dass meine Formel für das Zusammenwirken von Selbstinduction und Polarisation bei Sinusströmen (Pogg. Ann. **148.** p. 149. 1873) einer Correction bedarf, ist mir übrigens schon lange bekannt. Vielleicht werden meine diesbezüglichen Beobachtungen einen Beitrag zu der von Hrn. Wien gefundenen interessanten Erscheinung liefern können.

2) F. K. u. Grotrian, Pogg. Ann. **154.** p. 1. 1875; F. K. l. c. **159.** p. 233. 1876; Wied. Ann. **6.** p. 1. 1879.

Digitized by Google

Absicht) nur ganz ausnahmsweise[1]), nämlich etwa zu einem halben Dutzend unter 500 Beobachtungen, von denen die grosse Mehrzahl sich auf *Widerstände von über 100 Ohm* bezieht.

Hr. M. Wien hätte sagen dürfen: „Die Correction der K.'schen Beobachtungen bleibt auch in den fehlerhaftesten Fällen unter 1 Promille[2]), in den bei weitem zahlreichsten unter $^1/_2$ Promille, Beträgen, welche kleiner sind, als der von K. von vornherein zugelassene Fehler, von denen ferner der letztere einem Temperaturfehler von etwa $^1/_{40}{}^0$ entspricht und schon aus diesem Grunde bedeutungslos war."

Ob andere Beobachter grössere Fehler gemacht haben, ist mir nicht bekannt. Oft kann dies aber schon deswegen nicht vorgekommen sein, weil die Methode der Wechselströme erst durch das Telephon in allgemeinere Aufnahme gekommen ist und weil auf das Hörtelephon jene Fehler sich ja nicht beziehen.

Wenn ferner Hr. M. Wien seinem, in fetten Ziffern gesetzten Beispiele eines Widerstandes von 10 Ohm, der zwischen blanken Electroden von 10 cm² mit dem Dynamometer um 30 % falsch gemessen wird, die Worte „Kohlrausch'sche Methode" zusetzt[3]), so ist das nur eine unzutreffende Benennung; denn zu dem wunderlichen Gedanken, unter solchen Verhältnissen einen Widerstand messen zu wollen, kann ich unmöglich jemanden verführt haben, nachdem gleich bei dem ersten Versuche der Anwendung von Wechselströmen auf Electrolyte im Jahre 1868 *gerade Nippoldt und ich die grossen Fehler gefunden hatten, welche kleine Electroden bewirken.*[4])

Auch nach dieser neuen Arbeit des Hrn. M. Wien darf ich, wie schon früher einmal, meine Befriedigung darüber aus-

1) Wie man bei einer Durchsicht der Zahlen sofort erkennen wird, nur dann, wenn bei der Untersuchung einer zusammenhängenden Reihe von Lösungen das Widerstandsgefäss nicht gewechselt werden sollte; denn dadurch würde mehr als 1 ‰ relative Unsicherheit entstanden sein.

2) Ausgeschlossen natürlich die Beobachtungen mit kleineren Electroden, für welche ich selbst ausdrücklich nur 1 Proc. Genauigkeit in Anspruch genommen hatte, weil diese „für viele Zwecke genügt" (Wied. Ann. **6.** p. 7. 1879).

3) M. Wien, l. c. p. 65.

4) F. K. u. Nippoldt, Pogg. Ann. **138.** p. 297. 1869.

Digitized by Google

sprechen, dass die Verhältnisse, die ich im Anschluss an die erste theoretische Behandlung der Wechselströme in Electrolyten, auf Grund des Experimentes, als für die Widerstandsbestimmung ausreichend erachtet hatte, sich auch der durch Hrn. Wien weiter entwickelten Theorie gegenüber in dieser Eigenschaft vollständig bewähren.

Charlottenburg, Juni 1896.

Nachtrag.

In betreff des oben angezogenen, von Hrn. M. Wien gegebenen Beispiels einer Widerstandsbestimmung mit dem Dynamometer zwischen blanken Platinelectroden von 10 cm^2 bemerke ich nachträglich, dass eine solche Fehlerbestimmung nicht ganz neu ist, da ein ähnlicher Fall in der Literatur bereits vorliegt. Einen Vorwurf kann ich Hrn. Wien daraus, dass er dies übersehen hat, nicht machen, da mir eben dasselbe begegnet ist und da die Bestimmung noch dazu von mir selbst herrührt. Bd. 49 p. 241 dieser Annalen theilte ich bei einer Untersuchung von Fehlern bei der Widerstandsbestimmung mit Wechselströmen von der Schwingungszahl 85/sec mit, dass 7,3 Ohm zwischen blanken Platinelectroden von 10 cm^2 bestimmt einen Fehler von 25 Proc. zeigten, d. h. eine scheinbare Widerstandsvermehrung um 1,8 Ohm. Die Flüssigkeit war maximal leitende Schwefelsäure.

Die Umrechnung des Beispiels von Hrn. M. Wien auf diese Schwingungszahl und von Chlornatrium auf Schwefelsäure mit den von ihm p. 50 und 51 gegebenen Zahlen führt fast genau zu demselben Werth.

Charlottenburg, 3. Juli 1896.

Digitized by Google

6. *Ueber eine dämpfende Wirkung des magnetischen Feldes auf rotirende Isolatoren;* *von William Duane.*

(Im Auszuge veröffentlicht in den Berichten der Berliner Akademie, 23. April 1896.)

---

§ 1. Bei der Beobachtung der Schwingungen, welche Stücke aus isolirenden Substanzen zwischen den Polen eines verticalen Electromagneten ausführten, bemerkte ich, dass die Dämpfung der Schwingungen zunahm, wenn der Electromagnet erregt wurde. Die Erscheinung trat zuerst bei einem Versuch mit einer Glasscheibe (Dicke 0,28 cm, Durchmesser 4,1 cm) auf. Ein Glasrohr (Durchmesser 0,35 cm, Länge 20 cm) wurde im Mittelpunkt der Scheibe senkrecht zu ihr befestigt, wie Fig. 1 zeigt. Das Rohr wurde an zwei Seidenfäden *AD* und *CE* aufgehängt, und zwar so, dass die Scheibe zwischen den Halbankern des Electromagneten lag. Die Axe *AC* war vertical, und die Kraftlinien liefen horizontal. Nun konnte man die Scheibe um die Axe *AC* oscilliren lassen. Die Dämpfung der Schwingungen liess sich leicht bestimmen, und war jedesmal grösser, wenn der Electromagnet erregt war, als wenn er nicht erregt war. Zuerst wurden die Schwingungsamplituden an Linien, die auf die Scheibe gezeichnet waren, beobachtet. Obgleich dies keine genaue Beobachtungsmethode ist, so war die Vergrösserung der Dämpfung doch ganz bestimmt ausgesprochen, und in keinem Falle blieb sie aus. Dasselbe Resultat ergab ein anderer Versuch, bei welchem ein Glascylinder (Durchmesser 3 cm, Länge 1,2 cm) an drei Seidenfäden aufgehängt wurde,

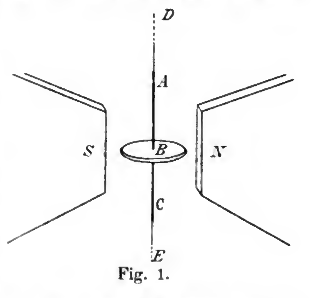


Fig. 1.

Digitized by Google

wie Fig. 2 zeigt. Cylinder aus Schwefel, Hartgummi, Paraffin und Quarz zeigten dieselbe Erscheinung. Die benutzten Schwefel-, Quarz-. und Paraffincylinder waren diamagnetisch. Ich habe weiter mit Glascylindern gearbeitet, von denen einige paramagnetisch und andere diamagnetisch waren. Die durch Erregung des Electromagneten bewirkte Zunahme der Dämpfung war von derselben Grössenordnung, mochte die Substanz dia- oder paramagnetisch sein.

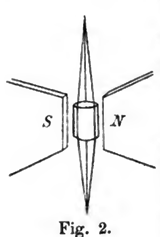


Fig. 2.

§ 2. Die Erscheinung tritt nicht auf, wenn der Isolator sich im Felde bewegt, ohne sich zu drehen. Dies geht aus folgendem Versuch hervor, den ich in Amerika gemacht habe. Zwei Streifchen von Glas (Länge 20 cm, Breite 1 cm, Dicke 0,2 cm) wurden bifilar an den Armen einer sehr empfindlichen Wage aufgehängt und zwar so, dass sie zwischen den Polen eines grossen Electromagneten schwingen konnten. Die Polflächen des Magneten hatten eine Grösse von 25 qcm. Die Kraftlinien liefen horizontal, d. h. senkrecht zur Richtung der Bewegung. Das Feld war in der Nähe der Glasstücke sehr gleichförmig und seine Stärke betrug ungefähr 8000 (C.G.S.). Die Dämpfung, jedesmal hergeleitet aus 10′ langer Beobachtung der Schwingungen, wurde durch Erregung des Feldes nicht geändert. Hrn. Prof. Trowbridge bin ich für die Ueberlassung der zu diesem Versuche gebrauchten Apparate zu Dank verpflichtet.

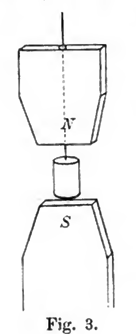


Fig. 3.

§ 3. Die Erscheinung tritt auch nicht auf, wenn die Axe des Cylinders parallel zu den Kraftlinien liegt. Um dies nachzuweisen, wurde der Electromagnet so umgekehrt, dass die Kraftlinien vertical liefen. Ein Paraffincylinder wurde am Ende eines dünnen Glasrohres befestigt und zwischen den Polen aufgehängt, wie Fig. 3 zeigt. Das Glasrohr befand sich in einer durch den Halbanker geführten Bohrung. In diesem Falle wurde die Dämpfung durch Erregung des Feldes nicht geändert.

§ 4. Als denkbare Ursachen der beschriebenen Thatsachen

Digitized by Google

erscheinen folgende: a. eine Wirkung des Magnetfeldes auf die Fäden; b. eine Wirkung des Magnetfeldes auf die Luftreibung; c. eine electrostatische Wirkung der freien Electricität, welche von dem Strome in den Windungen des Electromagneten herrührt; d. Inductionsströme, welche das Magnetfeld in dem durch dasselbe bewegten Cylinder erzeugt; e. eine bisher unbekannte Wirkung des Magnetfeldes auf den Cylinder selbst.

§ 5. Die Erscheinung entsteht nicht durch eine Wirkung auf die Aufhängefäden. Denn hebt man das aufgehängte System, bis der Cylinder ausserhalb des stärkeren Theils des Feldes zu liegen kommt, aber die Fäden noch im Felde bleiben, so tritt die Erscheinung nicht ein. Es wird auch unten gezeigt werden, dass keine Aenderung in der Grösse der Dämpfungsvermehrung eintritt, wenn man den Cylinder an anderen Fäden, z. B. an einem Platindraht, oder einem Quarzfaden aufhängt.

§ 6. Die Erscheinung entsteht auch nicht durch eine Wirkung des Magnetfeldes äuf die Luftreibung. Ein Paraffincylinder wurde an zwei Fäden in einem Glasrohr aufgehängt, welches an beiden Enden geschlossen und mit einer Wasserluftpumpe verbunden war. Auf diese Weise liess sich der Druck der Luft auf ungefähr 20 mm Quecksilber erniedrigen. Als nun der in § 1 beschriebene Versuch bei verkleinertem Druck wiederholt wurde, zeigte sich eine Zunahme der Dämpfung durch das Feld um denselben Werth wie bei atmosphärischem Druck.

§ 7. Um zu prüfen, ob die fragliche Erscheinung von electrostatischen Kräften herrührt, machte ich den Versuch des § 1 mit der Abänderung, dass ich den schwingenden Paraffincylinder in der Mitte eines zur Erde abgeleiteten Messingrohres aufhing. Das Rohr war an beiden Enden geschlossen. Der Suspensionsfaden war durch ein kleines Loch in der am oberen Ende des Rohrs befindlichen Abschlussplatte hindurchgeführt. Es ergab sich, dass die Dämpfungsänderung durch Erregung des Electromagneten innerhalb der zur Erde abgeleiteten Metallhülle ebenso wie früher auftrat, also nicht von electrostatischen Kräften herrührt. Der in der Atmosphäre befindliche Wasserdampf hat auch keinen Einfluss auf die Erscheinung. Nach einer viel genaueren, weiter unten beschrie-

Digitized by Google

benen Methode bestimmte ich das logarithmische Decrement der Schwingungen, während der schwingende Cylinder sich in einem fast geschlossenen Glasrohr bewegte, und fand, dass der fragliche Effect ungeändert blieb, wenn die Luft durch etwas auf den Boden des Glasrohres gebrachtes Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

§ 8. Die Ursache der Erscheinung kann nicht eine Wirkung von Inductionsströmen sein, welche im Cylinder durch seine Bewegung im Felde erzeugt werden. Wenn ein senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes gehaltener gerader Leiter sich mit der Geschwindigkeit v in einer Richtung senkrecht zu seiner Länge und senkrecht zu den Kraftlinien durch das Feld hindurch bewegt, so wirkt auf ihn nach seiner Längsrichtung die electrische Kraft $N v$, wo N die Feldstärke bedeutet. Wendet man dieses auf den Versuchscylinder an, um den Maximalwerth der dämpfenden Kraft zu finden, welche im Cylinder stattfindet, so ist der erzeugte Strom kleiner als $q k N v$, wo q den Querschnitt, k das specifische Leitungsvermögen des Cylinders und v die lineare Geschwindigkeit der Mantelfläche bedeutet. Das auf den Cylinder ausgeübte Drehungsmoment ist kleiner als $q k l N^2 R^2 w$, wo l die Länge, R den Radius des Cylinders, w die Winkelgeschwindigkeit bedeutet. Die hervorgebrachte Dämpfung ε (vgl. § 13) ist, wenn J das Trägheitsmoment bezüglich der Axe ist, kleiner als

$$\frac{l q k N^2 R^2}{J}$$

$$= \frac{l q k N^2 R^2}{q l \sigma R^2} = \frac{k N^2}{\sigma},$$

wo σ die Dichte des Cylinders ist. Für eine Substanz, welche die Dichte des Paraffins (0,9) und das specifische Leitungsvermögen des destillirten Wassers (etwa 10^{-10} bezüglich des Quecksilbers) besässe, wäre $\sigma = 0{,}9$, $k = 10630.10^{-19}$, woraus mit $N = 4500$ C.G.S. $\varepsilon = 23{,}9 \,.\, 10^{-10}$. Für Paraffin ergab das Experiment $\varepsilon > 10^{-3}$, also einen über 10^5 mal grösseren Werth (§ 16).

§ 9. Da nach dem Vorstehenden die beobachtete Erscheinung auf einer bisher nicht bemerkten Wirkung zu beruhen scheint, welche auf Isolatoren im magnetischen Felde ausgeübt wird, so habe ich genauere Messungen über die Er-

Digitized by Google

scheinung angestellt. Ein Paraffincylinder (Durchmesser 2,5 cm, Länge 2,0 cm) wurde am Ende eines dünnen Glasrohres (Länge 15 cm, Durchmesser 0,1 cm) *BC* (Fig. 4) befestigt, und dieses System an einem Platindraht *CD* aufgehängt, sodass der Cylinder zwischen den Polen des Magneten lag. Zum Schutz gegen Luftströmungen befand sich der Cylinder in einem unten geschlossenen Glasrohre *DE* (Länge 50 cm, Durchmesser 3,2 cm). Die drehende Bewegung des Cylinders wurde durch Spiegel, Scala und Fernrohr beobachtet. Der Spiegel *S* war an dem dünnen Glasrohr *BC* angebracht. Der ganze Apparat wurde von Holzstützen getragen, welche in der Figur nicht gezeichnet sind.

§ 10. Um zunächst zu prüfen, ob das Silber des Spiegels oder der metallische Draht eine Wirkung auf die Bewegung des Cylinders ausübe, wurde der Paraffincylinder in dem Punkt *C* des Glasrohrs über dem Spiegel befestigt; der Rest des Apparats blieb unverändert. In diesem Falle befand sich also der Cylinder in einem ausserordentlich schwachen Magnetfeld. Die logarithmischen Decremente wurden vor und nach Erregung des Magnetfeldes sorgfältig bestimmt und ergaben sich innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gleich. Auf die metallischen Theile des Systems übt daher das Magnetfeld keine merkliche Dämpfung aus. In allen Fällen wurde die Ebene des Spiegels ungefähr senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien gestellt, damit die Dämpfung durch Inductionsströme so klein als möglich sei.

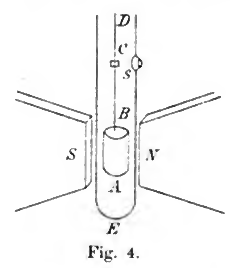


Fig. 4.

§ 11. Die erste Frage ist nun die, ob die Dämpfung im Feld ein constantes und von der Amplitude unabhängiges logarithmisches Decrement hat. Beobachtungen mit mehreren verschiedenen Cylindern zeigten, dass ohne Erregung des Magneten das logarithmische Decrement innerhalb der Fehlergrenzen für verschieden grosse Amplituden stets dasselbe war. Für den anderen Fall, d. h. im magnetischen Feld, ist im allgemeinen das logarithmische Decrement nicht vollkommen

Digitized by Google

unabhängig von der Amplitude, sondern die Versuche ergaben, dass es mit abnehmender Amplitude um einen sehr geringen Betrag kleiner wird. Diese Abnahme ist in den meisten Fällen jedoch zu klein, um eine genaue Messung zu ermöglichen. Eine Zunahme des logarithmischen Decrements mit abnehmender Amplitude hat sich niemals ergeben.

§ 12. Diese Thatsache beweist, dass die Dämpfung nicht eine Wirkung der magnetischen Coercitivkraft sein kann, d. h. eine Wirkung einer permanenten Magnetisirung, entweder des isolirenden Stoffes selbst, oder darin enthaltener Eisentheilchen. Wäre die Erscheinung eine Wirkung der Coercitivkraft, so würde die Dämpfung des Magnetfeldes grösser bei kleinen Amplituden als bei grossen sein, gerade so wie bei den Versuchen, die Himstedt in seiner Abhandlung: „Ueber die Dämpfung schwingender Magnete durch Eisenplatten“ beschrieben hat.[1]) Auch habe ich bei dem von mir benutzten Quarzcylinder (§ 17) keinen permanenten Magnetismus beobachten können.[2])

§ 13. Weiter fragt es sich, wie die von dem Felde bewirkte Dämpfung von der Stärke des Feldes abhängt. Zur Messung der relativen Feldstärke machte ich von der Thatsache Gebrauch, dass das Feld eine kleine Ablenkung des Cylinders hervorbrachte, welche jedenfalls durch mangelnde Symmetrie bezüglich der Drehungsaxe und die geringe Unhomogenität des Feldes bedingt war. Die grösste Ablenkung durch das Feld findet dann statt, wenn die Richtung im Cylinder, welche sich in die Kraftlinien des Feldes einzustellen sucht, senkrecht auf den Kraftlinien steht, und in diesem Falle wird bei der kleinen gebrauchten Ablenkung die Schwingungsdauer durch das Feld nicht merklich geändert. In den folgenden Versuchen wurde dieser Bedingung genügt, und daher darf man annehmen, dass die Ablenkungen dem Quadrat der Feldstärke proportional sind. Es wurde nun in der § 9 beschriebenen Weise für einen Paraffincylinder (Radius 1,25 cm, Länge 2 cm) bei verschiedenen Feldstärken Dämpfung sowohl

1) Himstedt, Wied. Ann. **14.** p. 483. 1881.

2) Tumlirz, Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien **91.** (2) p. 302. 1885; Wied. Ann. **27.** p. 133. 1886.

Digitized by Google

wie Ablenkung (A) gemessen. Im Folgenden ist stets mit ε das natürliche logarithmische Decrement getheilt durch die Halbschwingungsdauer bezeichnet, d. h. die Constante ε in der bebekannten Gleichung

$$\varphi = \varphi_0 \, e^{-\varepsilon t} \cos \sqrt{n^2 - \varepsilon^2} \, t,$$

durch ε_m und ε_0 die ε-werthe mit und ohne Feld, durch $\varepsilon_f = \varepsilon_m - \varepsilon_0$ der vom Felde herrührende ε-werth. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten, in welcher auch die Quotienten ε_f / A verzeichnet sind.

ε_m (mit Feld)	ε_0 (ohne Feld)	$\varepsilon_f =$ $(\varepsilon_m - \varepsilon_0)$	A (Ablenkung)	ε_f / A
0,00573	0,00372	0,00201	9,02	$2,21 \times 10^{-4}$
0,00527	0,00362	0,00165	7,81	$2,10 \times 10^{-4}$
0,00492	0,00353	0,00139	6,87	$2,02 \times 10^{-4}$
0,00457	0,00336	0,00121	5,77	$2,10 \times 10^{-4}$

Da ein Fehler von 0,1 Proc. in dem Verhältniss zwischen zwei aufeinander folgenden Amplituden einen Fehler von 5 Proc. in ε_f hervorbringt, so ist ε_f / A innerhalb der Beobachtungsfehler constant und ε_f proportional mit A, also proportional mit H^2, dem Quadrat der Feldstärke.

§ 14. Von der Temperatur habe ich die Felddämpfung zwischen 12° und 33° unabhängig gefunden. ε_m und ε_0 nahmen nach bekannten Gesetzen mit steigender Temperatur zu, aber die Differenz $\varepsilon_f = \varepsilon_m - \varepsilon_0$ blieb innerhalb der Fehlergrenzen constant.

§ 15. Nehmen wir nach § 11 an, dass die Felddämpfung ein von der Amplitude unabhängiges logarithmisches Decrement habe, so ist die Bewegungsgleichung des Cylinders unter der Einwirkung der Felddämpfung und einen Directionsmomentes D

$$J \frac{d^2 \varphi}{d t^2} + b^2 \frac{d \varphi}{d t} + D \varphi = 0,$$

wo J das Trägheitsmoment des Cylinders bedeutet.

Wenn nun die Wirkung auf das Innere stattfindet so, dass das auf einen Theil des Cylinders wirkende dämpfende Moment dem magnetischen Moment dieses Theils proportional ist, dann würde b^2 mit der Masse m des Cylinders, und, da $J = m r^2 / 2$ ist, ε_f mit $1 / r^2$ proportional und unabhängig von der Länge sein.

Digitized by Google

§ 16. Erstens wurden zwei Cylinder aus Paraffin von demselben Radius gegossen; der eine Cylinder war doppelt so lang als der andere. ε_f ergab sich für die Cylinder innerhalb der Versuchsfehler gleich. Zweitens wurden Paraffincylinder von verschiedenem Halbmesser untersucht. Der kleinste Cylinder (Radius 0,32 cm) war 1,65 cm, die übrigen 2 cm lang, jener wurde an einem Quarzfaden, diese wurden an Platindrähten aufgehängt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche mit Cylindern, die aus demselben Paraffinstück hergestellt waren, für eine constante Feldstärke, welche nicht gemessen worden ist.

Radius des Cylinders	ε_m (mit Feld.)	ε_0 (ohne Feld.)	$\varepsilon_f = (\varepsilon_m - \varepsilon_0)$	$r^2 \varepsilon_f$
1,45	0,00579	0,00472	0,00107	$2,22 \times 10^{-3}$
1,25	0,00456	0,00328	0,00128	$2,00 \times 10^{-3}$
1,00	0,00577	0,00365	0,00212	$2,12 \times 10^{-3}$
0,77	0,00867	0,00525	0,00342	$2,02 \times 10^{-3}$

Die in der letzten Columne verzeichneten Werthe des Productes $r^2 \varepsilon_f$ weichen von ihrem Mittelwerth nicht um mehr als um die Versuchsfehler ab.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate von Versuchen bei einer anderen Feldstärke und für Cylinder aus einem anderen Paraffinstück. Die Werthe der Grösse $r^2 \varepsilon_f$ weichen hier von ihrem Mittelwerth 0,00102 um nicht mehr als 8 Proc. ab. Abweichungen von derselben Grösse ergaben verschiedene Versuche mit demselben Cylinder.

Radius des Cylinders	ε_m (mit Feld.)	ε_0 (ohne Feld.)	$\varepsilon_f = (\varepsilon_m - \varepsilon_0)$	$r^2 \varepsilon_f$
1,24	0,00283	0,00213	0,00070	$1,06 \times 10^{-3}$
1,02	0,00341	0,00239	0,00102	$1,07 \times 10^{-3}$
0,32	0,02047	0,01155	0,00892	$0,95 \times 10^{-3}$

Die Feldstärke betrug bei den Versuchen der letzten Tabelle 4500 absolute electromagnetische Einheiten. Im Falle des kleinsten Cylinders war das Trägheitsmoment des Spiegels gegen das des Cylinders nicht ganz zu vernachlässigen. Die kleine hieraus hervorgehende Correction von einigen Procenten in dem Werthe des Productes $r^2 \varepsilon_f$ ist in der Tabelle angebracht. Die beiden Tabellen zeigen, dass ε_f innerhalb der

Digitized by Google

Fehlergrenzen umgekehrt proportional dem Quadrat des Radius des Cylinders ist, was mit der Annahme des § 15 übereinstimmt.

§ 17. Die folgende Tabelle enthält die Werthe von $r^2 . \varepsilon_f$ für Schwefel, paramagnetisches Glas, Quarz und Paraffin, reducirt auf die Feldstärke 4500 C. G. S. Die Axe des Quarzcylinders fiel mit der optischen Axe zusammen.

Substanz des Cylinders	Radius des Cylinders	ε_m (mit Feld.)	ε_0 (ohne Feld.)	$\varepsilon_f = \varepsilon_m - \varepsilon_0$	Feldstärke	Product $r^2 \varepsilon_f$ (red. auf Feldstärke 4500)
Schwefel	1,08	0,01016	0,00137	0,00879	4500	$10{,}25 \times 10^{-3}$
Quarz	1,25	0,00170	0,00064	0,00106	4600	$1{,}59 \times 10^{-3}$
Paraffin	1,02	0,00341	0,00239	0,00102	4500	$1{,}06 \times 10^{-3}$
Glas	0,88	0,00208	0,00134	0,00074	4800	$0{,}51 \times 10^{-3}$

Die Amplitude der Schwingungen betrug nicht mehr als 0,07 in Bogenmaass.

Ich habe noch einen Versuch mit venetianischem Terpentin gemacht. Die Substanz befand sich in einem 2,3 cm langen, 1 cm weiten Reagenzglase, und der Werth ε_f wurde zuerst für das leere, dann für das volle Gefäss bestimmt.

	ε_m (mit Feld.)	ε_0 (ohne Feld.)	$\varepsilon_f = (\varepsilon_m - \varepsilon_0)$	Feldstärke
Leeres Gefäss	0,00276	0,00255	0,00021	4500
Volles Gefäss	0,00485	0,00149	0,00336	4500

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Wirkung auch im venetianischen Terpentin auftritt; da aber die Masse nicht cylindrische Gestalt hatte, so liess sich die Grösse $r^2 \varepsilon_f$ nicht genau berechnen. Sie ist aber hier von derselben Grössenordnung wie bei den anderen Substanzen.

§ 18. Die Thatsache, welche aus den mitgetheilten Versuchen hervorgeht, lässt sich kurz dahin beschreiben, dass auf einen im magnetischen Felde um eine senkrecht zu den Kraftlinien stehende Axe sich drehenden Isolator eine der Winkelgeschwindigkeit entgegengesetzte und ihr nahe proportionale dämpfende Kraft ausgeübt wird.

Ist nun der Isolator paramagnetisch, so würde eine derartige Wirkung aus der Annahme erklärt werden können, dass die magnetische Axe des Isolators nicht mit der magnetischen

Digitized by Google

Kraft des Feldes zusammenfällt, sondern gegen sie im Sinne der Drehung verschoben ist. Eine etwas allgemeinere zur Erklärung hinreichende Annahme wäre die, dass für einen ruhenden Isolator der inducirte Magnetismus nach Aufhören der magnetischen Kraft nicht sofort, sondern nach messbarer Zeit verschwindet. Verschwindet er sehr schnell, so ergiebt sich die beobachtete Proportionalität der dämpfenden Kraft mit der Geschwindigkeit.

Für einen diamagnetischen Isolator mit wahrer diamagnetischer Polarität würde sich aus der entsprechenden Annahme eine die Drehung beschleunigende Kraft ergeben. Indessen enthält nach verschiedenen Theorien des Diamagnetismus[1]) auch ein diamagnetischer Körper paramagnetische Polarität. Nach solchen Theorieen erscheint die Anwendung der gegebenen Erklärung auch auf diamagnetische Körper möglich.

Hrn. Prof. Warburg danke ich bestens für das Interesse, welches er meiner Arbeit entgegengebracht, und für die vielen Vorschläge, welche er mir gemacht hat; ebenso danke ich Hrn. Prof. Rubens für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir sehr oft seine eigenen Apparate zur Verfügung gestellt hat.

Berlin, Physikalisches Institut.

1) Maxwell, Electr. and Magn. **11.** Cap. 22. § 838. 1892.

Digitized by Google

7. *Versuche über magnetisch weiche und harte Körper; von Alfons Kohn.*

Einleitung.

In seiner „Einführung in die Maxwell'sche Theorie der Electricität"[1]) entwickelt Föppl zur Erklärung des remanenten resp. permanenten Magnetismus eine Theorie beruhend auf einer Unterscheidung von magnetisch weichen und magnetisch harten Körpern. Er versteht unter den ersteren, den magnetisch weichen, Körper, für die sich unter Voraussetzung electrischen Gleichgewichts die magnetische Kraft $\mathfrak{H}$ von einem Potential ableiten lässt oder $\operatorname{curl}\mathfrak{H} = 0$ ist, in denen also keine Wirbel von $\mathfrak{H}$ auftreten, unter magnetisch harten solche, bei denen das nicht der Fall ist. Auf Grund dieser Annahme erklärt er dann die Vorgänge in einem Magnetfeld folgendermaassen:

Es werde in einem von magnetischen Kraft- und Inductionslinien freien Raume ein electrischer Strom geschlossen, so gehen vom Leiter Inductionslinien aus, die durch neue, aus ihm quellende erweitert werden und sich im Raume ausbreiten, bis ein Beharrungszustand eintritt, den die Gleichungen

$$\mathfrak{B} = \mu\,\mathfrak{H}, \quad \operatorname{div}\mathfrak{B} = 0, \quad \operatorname{curl}\mathfrak{H} = 0$$

für die nur mit magnetisch weichen Körpern erfüllten Raumteile charakterisiren. Dabei bedeutet $\operatorname{div}\mathfrak{B} = 0$, dass weder eine Quelle, noch eine Versickerung des Inductionsflusses auftritt, also die Continuitätsgleichung; man kann diese Gleichung auch als das Differentialgesetz der longitudinalen, die dritte als das der transversalen Fortpflanzung der Inductionslinien ansehen.

Trifft das entstehende Feld auf absolut weiches Eisen, so kommt nur die Aenderung der Permeabilität μ in Betracht und modificirt die beiden ersten Gleichungen so, dass sie eine

1) p. 130 und 131, 204—212.

Digitized by Google

Verdichtung der Inductionslinien im Eisen ausdrücken. Beim Auftreffen auf magnetisch harte Körper werden aber die Inductionslinien in ihrer Ausbreitung aufgehalten und ein durch die folgenden stets verstärkter curl $\mathfrak{H}$ auf der Oberfläche oder im Innern des absolut harten Körpers gebildet. Einem solchen kommt am nächsten Stahl, der die Inductionslininien eines schwachen Feldes aufhalten kann, während die eines wachsenden Feldes in immer tiefere Schichten eindringen; jedenfalls erträgt der Stahl überall einen bestimmten Wert von curl $\mathfrak{H}$ und hindert oder beschränkt wenigstens die transversale Fortpflanzung des Feldes und zwar hängt der Grad dieser Beschränkung ab: von der Art des Kraftfeldes, der magnetischen Härte und den Querschnittsdimensionen des Stahls. Das bisher unbekannte Gesetz dieser Abhängigkeit lässt sich wohl durch Beobachtung der „Schirmwirkungen" finden: indem ein Rohr aus absolut weichem Eisen die Kraftlinien eines coaxialen Leiters ungehindert in den Raum treten lässt, ein Rohr aus magnetisch absolut hartem Material sie jedoch vollkommen zurückhält.

Bereits viel früher hat Stefan[1]) in Bezug auf das Verhalten eines Rohres aus weichem Eisen dieselbe Behauptung aufgestellt und den Vorgang dadurch erklärt, dass infolge der Anordnung der Elementarmagnete in geschlossenen Kreisen keine magnetischen Massen frei werden, welche die Fernwirkung des Leiters verändern könnten. Dabei erwähnte er auch, dass dies nach Versuchen von W. Siemens angenähert noch für einen von einem Eisenrohr umgebenen Kreisleiter gilt.

Um diese von Stefan und Föppl aufgestellten Behauptungen zusammenfassend zu prüfen, unternahm ich die im folgenden beschriebenen „Versuche über magnetisch weiche und harte Körper".[2])

1) Wien. Ber. 85. p. 622 und 624. 1882.

2) Nach Vollendung dieser Abhandlung wurde von Hrn. P. Beck unter dem Titel „Theorie des remanenten Magnetismus von Föppl" (Wied. Ann. 57. p. 464 u. flg. 1896) eine Arbeit veröffentlicht, die sich im allgemeinen mit demselben Gegenstand beschäftigt, wie die vorliegende. Das abweichende Resultat, zu dem Beck gelangt, ist wohl von vornherein bei einer Vergleichung der beiden Versuchsanordnungen er-

Digitized by Google

Versuchsanordnung.

Bei meinen Versuchen ging ich von folgenden Gesichtspunkten aus:

Als Kraftfeld für die Untersuchungen wurde natürlich das eines geradlinigen Leiters gewählt, nicht sowohl aus dem Grunde, dass Stefan und Föppl darauf hinwiesen, sondern schon deshalb, weil die Beschaffenheit gerade dieses Feldes von vornherein bekannt ist, indem die Kraftlinien desselben concentrische Kreise sind, deren Ebenen auf der Leiteraxe senkrecht stehen, und seine Intensität im umgekehrten Verhältniss zur Entfernung von der Strombahn steht (das Biot-Savart'sche Gesetz).

Damit ergab sich auch bald die Form der nöthigen Stahl- resp. Eisenmasse: nämlich die eines Rohres, dessen Axe mit der des Stromleiters zusammenfällt; diese Form wurde auch durch die Bedingung erfordert, dass kein Inductionsfluss von der zu untersuchenden Eisen- resp. Stahlmasse während des Versuches ausgehen und das ursprüngliche Feld beeinflussen durfte. Dabei war es unumgänglich nothwendig zur Vermeidung störender Streuung und Uebergangswiderstände Röhren ohne Naht zu verwenden.

Demnächst kam die Methode der Messung des Feldes in Betracht: die magnetometrische Methode war zu verwerfen wegen der Störungen durch den vom Magneten des Magnetometers ausgehenden Inductionsfluss. Es wurde also die allein einwandsfreie Methode gewählt, den durch das Magnetfeld in einer Spule (Abtastspule) inducirten Strom zu messen, wie es auch Föppl vorgeschlagen hat. Beim Erzeugen dieses Inductionsstromes durch Schliessen resp. Oeffnen des Primärstromes wäre jedoch, wenigstens bei übergeschobenem Versuchsrohre, nur die Stärke des entstehenden resp. verschwindenden Feldes gemessen worden und die zu findende Erscheinung zum mindesten sehr undeutlich hervorgetreten, wie es sich auch

klärt, in Kürze sei hier nur noch auf die Hauptsachen hingewiesen: Hr. Beck erzeugte den Inductionsstrom durch Umkehren des primären Stromes und wählte als Verhältniss der Spulen- zur Rohrlänge 1 : 1. Welchen Einfluss eine derartige Anordnung auf die Beobachtungsresultate hat, ist in den folgenden „Versuchsanordnung" und „Fehlerquellen" überschriebenen Abschnitten betont.

Digitized by Google

durch Versuche bestätigte. Es musste also durch Drehen der Spule um 180° und zwar um ihre zum Stromleiter parallele Axe der Inductionsstrom hervorgerufen werden. Dabei hätte, zumal nur sehr schwache Primärströme angewendet werden durften, der Erdmagnetismus einen um das Vielfache stärkeren Strom in der Spule inducirt und es musste daher zur Vermeidung dieses Uebelstandes die ganze Versuchsanordnung,



Fig. 1.

d. h. der Stromleiter, das Eisen- oder Stahlrohr und die Axe der Spule in die Inclinationsrichtung gebracht werden. Zur Messung des Inductionsstromes endlich kam, als empfindlichste, nur die ballistische Methode in Betracht.

Als magnetisch weiche Körper wählte ich: Eisenchloridlösung und Schmiedeeisen, als magnetisch harte: Tiegelstahl und Martinstahl zu den Versuchen.

Diese Erwägungen bedingten die endgültige Anordnung des Versuchsapparates, wie ihn die Abbildung (Fig. 1) zeigt. Auf einer Grundplatte (*a*), die man in ihrer Mitte um eine

Digitized by Google

in der Tischplatte senkrecht befestigte Axe drehen und mit einer Schraubenmutter auf dieser fixiren konnte, war eine zweite Platte (*b*) mit Scharniren befestigt und durch zwei Stützen schräg gestellt, die mit Messingblechstreifen und -Schrauben bis auf Bruchtheile eines Millimeters genau zu verschieben und dann auf der Grundplatte (*a*) festzuklemmen waren, so dass eine Verschiebung der Platte (*b*) nach den drei Coordinatenaxen ermöglicht war. Auf diesem Unterbau wurde das Gestell für die Versuchsröhren und den Stromleiter, sowie das für die Abtastspule montirt.

Der Rahmen der Spule bestand aus vier Stücken harten Holzes, deren Faserrichtungen abwechselnd auf einander senkrecht standen, um ein Werfen oder Reissen des Kernes zu verhüten, und war durch zwei Wände abgeschlossen. Die Dimensionen des an den Enden mit einem Radius von 10 mm abgerundeten Rahmens waren:

Länge	200,7 mm.	Breite ohne Wände	20,0 mm.
Höhe	20,1 „	„ mit Wänden	24,0 „
Umfang	427,2 „		

Darauf wurden zwei Wickelungen von je vier Lagen mit durchschnittlich 59 resp. 55 Windungen gebracht, die innere von Draht mit 0,25 mm Querschnitt (des blanken Drahtes) hatte 43,4 Ω Widerstand, die äussere von Draht mit 0,18 mm Querschnitt (des blanken Drahtes) hatte 67,3 Ω Widerstand, also betrug der Widerstand der ganzen Abtastspule, da beide Wickelungen hintereinandergeschaltet wurden, 110,7 Ω. Jede Lage des mit Seide umsponnenen Drahtes ward noch zur sichrern Isolation mit Schellack gestrichen. Die vier Enden der beiden Wickelungen waren auf vier an der einen Wand des Rahmens befestigten Messingplättchen mit Drahtlocken verlöthet, die zu Klemmschrauben auf dem Gestell der Spule führten. Beide Enden des Rahmens trugen Messingbügel, in deren einem eine Kurbel, im andern ein rechtwinklig gebogener, starker Messingdraht genau centrisch eingelassen war, die in einer zur Wickelungsebene senkrechten Ebene lagen und zum Umlegen resp. zum Anschlag dienten. Das Gestell der Spule bestand aus einem an den Schmalseiten abgeschrägten Brette, auf dem die eben erwähnten vier Klemmschrauben mit den Wickelungsenden sassen und in das zwei Träger einge-

Digitized by Google

zapft waren; am oberen Ende der letzteren befanden sich die durch Vor- und Zurückdrehen regulirbaren Anschläge (Schrauben) und je ein Einschnitt, in dem die Spule resp. die Kurbel und der gebogene Draht ruhten, an ihrem Fusse wurden genau senkrecht unter der Spulenaxe je eine Marke eingelassen. Das Brett sammt Trägern liess sich auf einer auf dem Unterbau (Platte *b*) befestigten Platte in zwei Führungsleisten verschieben, die der Abschrägung des Brettes genau entsprechend abgehobelt waren und Millimeterscalen trugen; auf letzteren liess sich die Verschiebung der Spule durch die an den Trägern befestigten Marken ablesen. Mit Hülfe der Regulirung des Anschlages konnte man es erreichen, dass beim Umlegen der Spule in dem einen und anderen Sinne, ein constantes Feld natürlich vorausgesetzt, ein gleich starker Inductionsstrom hervorgerufen wurde. Die Form der Spule selbst sollte die Bedingung erfüllen, in dem gegebenen Falle eine möglichst grosse Zahl Kraftlinien beim Umlegen zu schneiden. Eine Vergrösserung der Länge hätte eine weitere bedeutende Verlängerung der Versuchsröhren erfordert zur Vermeidung der störenden Randwirkungen, auf die später noch ausführlicher eingegangen wird. Die Querdimensionen der Spule endlich wurden so gewählt, dass alle Theile der Windungen in den stärksten Theil des Feldes, d. i. möglichst nahe an den Leiter oder das Versuchsrohr gebracht werden konnten, dabei aber die Fläche der Spule nicht zu sehr verkleinert wurde.

Der Inductionsstrom wurde von den Klemmen am Gestell der Spule zu einem astatischen Galvanometer von du Bois und Rubens geleitet, dessen Spiegel von der Scala am Fernrohr 1500 Scalentheile entfernt war; es wurde das leichteste der drei vorhandenen Magnetsysteme benutzt und das Galvanometer auf 14″ Schwingungsdauer (einer doppelten Schwingung) astasirt; der Widerstand der vier hintereinander geschalteten Galvanometerrollen betrug $4 \,.\, 20 = 80\ \Omega$. Alle blanken Verbindungs- und Löthstellen in diesem secundären Stromkreise mussten zur Vermeidung von Thermoströmen sorgfältig mit Filz umhüllt werden.

Unmittelbar neben der Platte des Spulengestelles wurde an dieser und auf dem Unterbau (Platte *b*) das Stativ zum Tragen des Stromleiters und der Versuchsröhre befestigt. Es

Digitized by Google

bestand aus einer Holzleiste mit rechteckigem Querschnitt und von 190 cm Länge, auf der vier mit Messingschneiden versehene Träger standen: zwei an den Enden und zwei je 15 cm von der Mitte der Leiste entfernt. Die Messingschneiden, auf welche dann der Stromleiter und die Versuchsröhren zu liegen kamen, wurden miteinander genau einvisirt und so hoch eingestellt, dass die Axe eines auf sie gelegten Rohres von 20 mm äusserem Durchmesser mit der Axe der Spule in eine zur Platte *b* parallele Ebene fiel. Der unterste Träger wurde noch mit einem Messinghaken versehen, der ein Herabgleiten der Röhren verhinderte.

Der gerade Stromleiter bestand aus einem 2,5 m langen, durch Drillen und Ziehen gehärteten und genau gerade gestreckten Kupferdraht von 5 mm Durchmesser. Von seinen Enden aus setzte sich die Stromleitung geradlinig bis zur Decke bez. zum Boden des Versuchsraumes fort, ging an diesen weiter bis zu der ca. 6 m entfernten Wand, an der sie sich durch die Stromquelle, die Messinstrumente und den variablen Widerstand schloss. Durch diese Anordnung wurde es erreicht, dass der übrige Theil der Leitung auf das von dem geradlinigen Kupferdraht erzeugte Feld ohne merkbaren Einfluss blieb, was sich beim Hin- und Herbewegen der anderen Leitungstheile nachweisen liess.

Die Stromquelle bildete ein Accumulator der Actiengesellschaft Hagen, der sich durch constante Stromstärke und Klemmspannung während des ganzen Versuches bewährte. Die Strommessung erfolgte auf dreifachem Wege:

1. durch ein Milliampèremeter nach Prof. Braun;
2. durch ein Weston-Normal-Milliampèremeter;
3. durch Messung der Klemmspannung mittels eines Weston-Normal-Voltmeters bei bekanntem, constantem Leitungswiderstand.

Die Angaben der beiden erstgenannten Instrumente entsprachen sich stets.

Der Kupferleiter wurde nun in ein Glasrohr von 20 mm äusserem Durchmesser gebracht und durch sechs (2 cm lange) abgedrehte und eingepasste Holzcylinder in der Axe desselben festgehalten, um dem Leiter die nöthige Stabilität gegen Durchbiegen zu geben, nachdem durch Versuche bewiesen war, dass

Digitized by Google

das Glasrohr auf die Vertheilung des Kraftfeldes keinen Einfluss ausübt. Dieser Kupferleiter, der zur Messung des unbeeinflussten Feldes diente, wird weiterhin kurz der freie Leiter genannt. Ein zweiter mit dem beschriebenen in Dimensionen und Widerstand abgeglichener Kupferdraht wurde ebenfalls mittels sechs (2 cm langen) Holzcylindern nacheinander in die Axe der einzelnen Versuchsröhren eingeführt.

Als solche wurden zu den Versuchen nach dem Mannesmann'schen Verfahren nahtlos, kalt gezogene Röhren angewendet und zwar:

2	aus Schmiedeeisen	von 13 bez. 16 mm äusserem Durchmesser
3	aus Tiegelstahl (dem mechanisch härteren Stahl)	„ 13, 14,5, 16 mm „ „
3	„ Martinstahl (dem mechanisch weicheren Stahl)	

Sämmtliche Röhren hatten 10 mm inneren Durchmesser und 2 m Länge, sie wurden durch Umwickeln mit Papierstreifen an den Stellen, wo sie auf den Messingschneiden auflagen, auf einen äusseren Durchmesser von 20 mm gebracht. Diese Röhren wurden von der Compagnie française des méteaux, Paris, durch deren Agenten, Hrn. Kuno Mair, Metallwaarenhandlung in München, bezogen.

Den Dimensionen dieser Röhren entsprechend wurde für die Versuche mit Eisenchlorid ($Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$) ein 2 m langes Glasrohr von 10 mm äusserem Durchmesser in ein solches von 16 mm innerem und 20 mm äusserem Durchmesser und von derselben Länge mittels Siegellacktropfen coaxial eingesetzt und die Enden auch mit Siegellack abgedichtet. Das Ein- und Abfüllen der Eisenchloridlösung (spec. Gew. 1,586) geschah durch Ansatzröhrchen, die in das äussere Glasrohr nahe den Enden eingeschmolzen waren.

Beobachtungsmethode.

Vor Beginn der Messungen wurden die Schmiedeeisenröhren durch mehrstündiges Glühen und allmähliches Abkühlen in einem Aschekasten absolut weich gemacht, die Stahlröhren senkrecht zum magnetischen Meridian gebracht und durch Hämmern mit einem Holzhammer auf die Enden in der Axenrichtung von jedem remanenten Magnetismus befreit. Nachdem mit den Stahlröhren die im Folgenden beschriebenen Beobachtungen einmal durchgeführt waren, wurden die Röhren, die

Digitized by Google

als „hart“ von der Fabrik geliefert worden waren, jedoch nur die beiden stärksten und schwächsten (von 3 bez. 1,5 mm Wandstärke), noch einem Härteprocess unterworfen, der folgendermaassen verlief: In ein gusseisernes Rohr (mit beiläufig 150 mm innerem Durchmesser), dessen Wand durch zahlreiche Löcher durchbrochen war, wurden sechs Scheiben aus starkem Eisenblech senkrecht zur Axe des Rohres und gleichmässig über seine Länge vertheilt. In jeder Scheibe befand sich ein Loch von 16 mm und eins von 13 mm Durchmesser, in die die beiden Tiegelstahl-, dann die beiden Martinstahlröhren eingeführt wurden. Das Gusseisenrohr sammt den beiden Stahlröhren wurde dann in einem Flammofen bis zu der für das Härten des betreffenden Materials günstigsten Gluth erhitzt und dann unmittelbar in fliessendes Wasser gebracht, sodass das Wasser durch das Rohr strömte. Durch diese Anordnung wurde eine gleichmässige Härte erzielt und ein Verbiegen und Reissen der Röhren vermieden. Das Härten wurde durch die Maffei'schen Eisenwerke in Hirschau bei München ausgeführt. Darauf wurden die Stahlröhren wie im anfänglichen Zustande entmagnetisirt und zu Beobachtungen verwendet.

Mit jedem Rohre wurden drei Versuchsreihen angestellt, und zwar bei Entfernungen (a in den folgenden Tabellen) von 25, 33 und 43 mm der Spulenaxe von der Leiteraxe; innerhalb jeder Reihe wurde andererseits die Stromstärke des Leiterstromes (J in den Tabellen) geändert und 0,025 A., 0,05 A., 0,1 A., 0,2 A., 0,5 A., 1,0 A. angewendet, letztere Stromstärke jedoch nur bei den gehärteten Stahlröhren, da die nicht gehärteten, wohl durch circulare Magnetisirung zu stark beeinflusst wurden.

Der Verlauf einer solchen Versuchsreihe, z. B. der ersten, war folgender: Durch Regulirung der Grundplatten a und b wurde die Axe der Spule in die Inclinationsrichtung gebracht, sodass durch Umlegen der Spule, deren Windungsebene alsdann mit dem magnetischen Meridian einen Winkel von 90° bildete, kein Inductionsstrom erzeugt wurde, dann durch den freien Leiter ein Strom von 0,025 A. geschickt und durch sechsmaliges Umlegen der Spule je drei Messungen des Feldes nach den beiden Scalenseiten vorgenommen, deren Mittelwerth dann gültig war. Nach Unterbrechung des Stromes wurde

Digitized by Google

wieder durch sechsmaliges Umlegen der Spule geprüft, ob das Erdfeld während der letzten Messungen constant geblieben war, und dann das Feld eines Stromes von 0,05 A gemessen etc. Es ergab sich, dass das Erdfeld während einer Versuchsreihe constant blieb ausser an Tagen mit erdmagnetischen Störungen und atmosphärischen Gewittern, an denen schon die heftigen Galvanometerschwankungen das Arbeiten unmöglich machten, denn die Versuche wurden stets nur bei absoluter Ruhelage der Galvanometernadel auf Null vorgenommen. Dann wurde der freie Leiter durch den gleichwerthigen, mit dem Versuchsrohr umgebenen ersetzt und vor und nach jeder den ersten analog ausgeführten Feldmessung ein Versuch nach Unterbrechung des Leiterstromes wieder durch sechsmaliges Umlegen der Spule angestellt, um zu prüfen, ob der Einfluss des Versuchsrohres auf die in der Inclinationsrichtung stehende Spule noch gleich Null ist, bez. ob sich während der Messung der Einfluss des Rohres oder das Erdfeld geändert hat. Darauf wurde noch der erste Theil der Versuchsreihe, die Feldmessung am freien Leiter wiederholt, um durch Stromschwankungen etwa verursachte Fehler zu corrigiren, jedoch erwies sich, wie bereits angedeutet, die Stromquelle als constant. Mit der Verschiebung in die zweite Stellung (33 mm Abstand der Spulen- von der Leiteraxe) begann die zweite Versuchsreihe etc.

Die so gewonnenen Beobachtungsresultate wurden dann in der Weise verwerthet, dass der Werth für die Feldstärke des mit dem Versuchsrohr umgebenen Leiters von dem entsprechenden für die Feldstärke des freien Leiters subtrahirt und das Verhältniss dieser Differenz zum Minuendus, d. i. zum Werth der Feldstärke des freien Leiters in Procenten berechnet wurde.

Demgemäss sind in den fünf Horizontalreihen der Tabellen I—XIII der Reihe nach die Werthe enthalten, in der

1. die Werthe für das Feld des freien Leiters (F. d. fr. L.),

2. die Werthe für das Feld des mit dem Versuchsrohr umgebenen Leiters, des Leiters im Rohr (F. d. L. i. R.),

3. die Differenz beider Werthe (Diff.),

4. das Verhältniss in Procenten der Differenz zum Werth für das Feld des freien Leiters, d. i. die procentuale Verminderung des Feldes (Proc. Verm.),

Digitized by Google

5. der Mittelwerth der drei jeder Stromstärke zugehörigen Procentzahlen (Mittel).

Dabei ist noch zu bemerken, dass die Werthe aus den drei Versuchsreihen für die gleichen Stromstärken in den Verticalreihen der Tabellen I—XIII nebeneinander gestellt sind, ferner, dass die Zahlen in den Tabellen, soweit es keine Verhältnisszahlen sind, Scalentheile bedeuten, die hier als Maasseinheit genügen, weil es sich um relative und nicht um absolute Messungen handelt; andererseits wurde von einer Correction auf die Tangente abgesehen, weil diese Correction wegen der kleinen Ablenkungswinkel bei den einzelnen Werthen an und für sich schon vernachlässigt werden konnte, und um so mehr, als für die Endresultate nur die Differenz zweier wenig verschiedener Werthe in Betracht kam.

Schliesslich will ich noch zur weiteren Erläuterung der Verwerthung der Messungsresultate und der Zusammenstellung der Tabellen I—XIII als Beispiel die sämmtlichen Messungswerthe und die Berechnung der in der ersten Verticalreihe der Tabelle IV enthaltenen Grössen anführen:

Einfluss des Erdfeldes	0,0 0,0 0,0	
(vor und nach den folgenden Messungen)	0,0 0,0 0,0	
		im Mittel 0,00
Feld des freien Leiters:	1. 4,6 4,7 4,6 3. 4,5 4,6 4,5	
(1. vor, 3. nach der Messung 2.)	4,6 4,6 4,7 4,6 4,6 4,6	
		im Mittel 4,60
Feld des vom nicht gehärteten Tiegelstahlrohr mit 3 mm Wandstärke umgebenden Leiters:	2. 3,7 3,8 3,7	
	3,6 3,7 3,7	
		im Mittel 3,70
Differenz der Werthe für die Felder		0,90
Das Verhältniss von 0,90 zu 4,60 in Procenten ist	$\frac{0{,}90 \cdot 100}{4{,}60} = 19{,}55$	

Fehlerquellen.

Dadurch, dass einerseits sämmtliche Versuchsröhren auf den gleichen äusseren Durchmesser von 20 mm gebracht wurden, wenigstens an den Auflagestellen, andererseits der freie Leiter sich in einem Glasrohr des gleichen äusseren Durchmessers befand, war nach einmaliger Einstellung der Auflageschneiden die Gewissheit gegeben, dass sich der Leiter

Digitized by Google

stets in derselben Lage befinde, d. h. in constanter Entfernung von der Spule und mit deren Axe in einer zur Platte *b* parallelen Ebene. Welchen Einfluss übrigens eine Veränderung des Abstandes der Spulen- von der Leiteraxe ausübt, wurde durch absichtliche Verschiebung der Spule von 25 mm auf 26 mm gefunden, indem der Ausschlag dadurch z. B. bei 0,025 Amp. um 0,2 Scalentheile, bei 0,05 Amp. um 0,3 Scalentheile abnahm, d. h. etwas mehr als ein Fünftel des Werthes der entsprechenden Verminderung des Feldes durch das dickere, nicht gehärtete Tiegelstahlrohr. In der That wäre eine Aenderung der Entfernung nur um einen kleinen Bruchtheil eines Millimeters möglich gewesen.

Verschiebungen der Röhren durch Drehen um ihre Axe übten — eine vollständige Entmagnetisirung vorausgesetzt — auf die Vertheilung des Kraftfeldes keinen nachweisbaren Einfluss aus, solche Drehungen wurden aber überhaupt vermieden durch Einstellung auf Marken an den Röhren und an dem Messinghaken, der an dem untersten Träger angebracht war, um die Röhren am Herabgleiten zu verhindern.

Die Beobachtungsmethode schützte an und für sich schon dadurch vor Einstellungsfehlern, dass, wie oben beschrieben, die Feldmessungen am freien bez. am vom Versuchsrohr umgebenen Leiter reihenweise vorgenommen wurden, weil dabei die Zahl der Auswechselungen und Einstellungen der Röhren auf ein Minimum reducirt, übrigens gleichzeitig auch die Gefahr einer longitudinalen Magnetisirung der Röhren durch Erschütterungen hintangehalten wurde.

Eine andere Fehlerquelle: die Störungen durch die Randwirkungen der Röhren, wurde durch die Anwendung von Röhren mit 2 m Länge d. i. ungefähr das zehnfache der Spulenlänge, vermieden. Diese Röhren übten, einmal entmagnetisirt, keinen Einfluss auf die Spule aus, während solche von 30 und 40 cm Länge, wie sie anfangs für die Versuche allein zu Gebote standen, trotz sorgfältiger Entmagnetisirung in der Spule einen bis zum achtfachen stärkeren Inductionsstrom hervorriefen, als das Kraftfeld und diesen Einfluss bei Verschiebung längs des Leiters veränderten.

Die Fehler der Werthe für die Feldstärke, d. h. die grösste Abweichung vom Mittelwerth beträgt $\pm$ 10 Proc. des ent-

Digitized by Google

sprechenden Werthes der Verminderung durch das nicht gehärtete Tiegelstahlrohr von 3 mm Wandstärke.

Beobachtungsresultate.

Aus Tabelle I und II ist folgendes ersichtlich:

„Ein Rohr aus weichem Eisen übt auf das Feld eines coaxialen Leiters keinen Einfluss aus.“

Tabelle III besagt:

„Ein Rohr aus Eisenchloridlösung, die man als absolut weiches Eisen betrachten kann, übt auf das Feld eines coaxialen Leiters keinen Einfluss aus.“

Die Tabellen I—III, die nur innerhalb der Fehlergrenzen liegende Differenzen und als Mittel der procentualen Verminderung nur wenig von 0 verschiedene Werthe ergeben, zeigen übereinstimmend folgendes:

„Weiches Eisen ist ein magnetisch weicher Körper.“ Durch dieses gleichlautende Resultat der Versuche mit dem Eisenchloridrohr von 3 mm Wandstärke und den beiden Schmiedeeisenröhren erübrigten sich weitere Versuche mit dünnwandigeren Eisenchloridröhren.

Tabelle IV besagt:

„Ein Stahlrohr vermindert das Feld eines coaxialen Leiters und zwar in desto höherem Grade, je schwächer der im Leiter fliessende Strom ist. Stahl ist also ein magnetisch harter Körper.“

Die Tabellen IV—VI sagen aus:

„Je grösser die Wandstärke des Stahlrohres, desto grösser ist die procentuale Verminderung des Feldes.“

Die Tabellen VII—IX ergeben:

„1. eine Bestätigung der aus Tabelle IV—VI gewonnenen Sätze und sagen aus in Bezug auf die Werthe in Tabelle IV—VI:

„2. Der mechanisch härtere Stahl bewirkt eine grössere procentuale Verminderung des Feldes als der weichere, er besitzt also die grössere magnetische Härte.“

Tabelle IV, VI, VII, IX und X—XIII ergeben:

„Nach dem Härteprocess ist die procentuale Verminderung des Feldes grösser geworden, d. h. mit der mechanischen Härte eines Körpers wächst auch seine magnetische Härte.“

Digitized by Google

Tabelle I.

Schmiedeeisenrohr von 3 mm Wandstärke.

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.			0,2 A.			0,5 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,64	3,45	2,73	9,06	6,76	5,325	22,06	16,665	12,74	42,71	32,805	25,38	102,44	78,625	60,485
F. d. L. i. R.	4,675	3,49	2,70	9,02	6,745	5,36	22,005	16,70	12,72	42,785	32,85	25,435	102,45	78,565	60,56
Diff.	−0,035	−0,04	+0,03	+0,04	+0,015	−0,035	+0,055	−0,035	+0,02	−0,075	−0,045	−0,055	−0,01	+0,06	−0,075
Proc. Verm.															
Mittel															

Tabelle II.

Schmiedeeisenrohr von 1,5 mm Wandstärke.

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.			0,2 A.			0,5 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,59	3,55	2,68	9,07	6,79	5,31	22,17	16,65	12,69	42,82	32,78	25,43	102,205	78,51	60,64
F. d. L. i. R.	4,62	3,53	2,72	9,105	6,765	5,32	22,13	16,65	12,725	42,885	32,745	25,39	102,28	78,595	60,585
Diff.	−0,03	+0,02	−0,04	−0,035	+0,025	−0,01	+0,04	0,00	−0,035	−0,065	+0,035	+0,04	−0,075	−0,085	+0,055
Proc. Verm.															
Mittel															

Tabelle III.

Eisenchloridrohr von 3 mm Wandstärke.

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.			0,2 A.			0,5 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,58	3,56	2,705	9,12	6,75	5,295	22,01	16,67	12,66	42,81	32,86	25,38	102,445	78,52	60,565
F. d. L. i. R.	4,56	3,54	2,735	9,09	6,79	5,35	22,055	16,625	12,68	42,76	32,84	25,435	102,39	78,56	60,63
Diff.	+0,02	+0,02	−0,03	+0,03	−0,04	−0,055	−0,045	+0,045	−0,02	+0,05	+0,02	−0,055	+0,055	−0,04	−0,065
Proc. Verm.															
Mittel															

Digitized by Google

Tabelle IV.

Tiegelstahlrohr von 3 mm Wandstärke (Rohr 1 α).

(Nicht gehärtet.)

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.			0,2 A.			0,5 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,60	3,58	2,76	9,085	6,81	5,33	22,14	16,62	12,77	42,71	32,87	25,52	102,40	78,55	60,54
F. d. L. i. R.	3,70	2,865	2,25	7,835	5,83	4,57	20,035	15,99	11,595	40,11	30,815	23,96	98,815	75,68	58,42
Diff.	0,90	0,715	0,51	1,25	0,98	0,76	2,105	1.63	1,175	2,60	2,055	1,56	3,585	2,87	2,12
Proc. Verm.	19,55	20,0	18,5	13,75	14,4	14,3	9,5	9,8	9,2	6,1	6,25	6,1	3,5	3,65	3,5
Mittel		19,35			14,15			9,50			6,15			3,55	

Tabelle V.

Tiegelstahlrohr von 2,25 mm Wandstärke (Rohr 1 β).

(Nicht gehärtet.)

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.			0,2 A.			0,5 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,66	3,45	2,66	9,155	6,76	5,30	22,095	16,57	12,72	42,69	32,815	25,46	102,11	78,52	60,545
F. d. L. i. R.	3,955	2,935	2,265	8,235	6,07	4,785	20,46	15,30	11,79	40,685	31,255	24,20	99,25	76,28	59,915
Diff.	0,705	0,515	0,395	0,92	0,69	0,515	1,635	1,27	0,93	2,005	1,56	1,26	2,86	2,24	1,63
Proc. Verm.	15,15	14,9	14,85	10,05	10,2	9,7	7,4	7,65	7,3	4,7	4,75	4,95	2,8	2,85	2,7
Mittel		14,97			9,98			7,45			4,80			2,78	

Digitized by Google

Tabelle VI.

Tiegelstahlrohr von 1,5 mm Wandstärke (Rohr 1 γ).

(Nicht gehärtet.)

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.			0,2 A.			0,5 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,63	3,52	2,69	9,11	6,75	5,34	22,18	16,60	12,73	42,74	32,79	25,48	102,29	78,47	60,63
F. d. L. i. R.	4,125	3,12	2,39	8,41	6.19	4,905	20,98	15,64	12,015	41,245	31,545	24,575	100,295	76,86	59,385
Diff.	0,505	0,40	0,30	0,70	0,56	0,435	1,20	0,96	0,715	1,495	1,245	0,905	1,995	1,61	1,245
Proc. Verm.	10,9	11,4	11,15	7,7	8,3	8,15	5.4	5,8	5,6	3,5	3,8	3,55	1,95	2,05	2,05
Mittel		11,15			8,05			5,60			3,62			2,02	

Tabelle VII.

Martinstahlrohr von 3 mm Wandstärke (Rohr 2 α).

(Nicht gehärtet.)

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.			0,2 A.			0,5 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,56	3,46	2,66	9,13	6,785	5,265	22,02	16,69	12,70	42,87	32,905	25,32	102,23	78,515	60,68
F. d. L. i. R.	3,815	2,915	2,215	8,175	6,065	4,73	20,57	15,62	11,84	41,155	31,65	24,27	99,88	76,67	59,315
Diff.	0,745	0,545	0,445	0,955	0,72	0,535	1,45	1,07	0,86	1,715	1,255	1,05	2,35	1,845	1,365
Proc. Verm.	16,3	15,75	16,7	10,45	10,6	10,2	6,6	6,4	6,8	4,0	3,8	4,15	2,3	2,35	2,25
Mittel		16,25			10,42			6,60			3,98			2,30	

Digitized by Google

Tabelle VIII.

Martinstahlrohr von 2,25 mm Wandstärke (Rohr 2 β).

(Nicht gehärtet.)

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.			0,2 A.			0,5 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,58	3,53	2,725	9,05	6,805	5,39	22,11	16,695	12,67	42,905	32,83	25,40	102,415	78,55	60,495
F. d. L. i. R.	3,995	3,08	2,365	8,31	6,25	4,93	20,86	15,82	12,03	41,555	31,845	24,525	100,52	77,06	59,375
Diff.	0,585	0,45	0,36	0,74	0,555	0,46	1,25	0,875	0,64	1,35	0,985	0,875	1,895	1,49	1,12
Proc. Verm.	12,8	12,75	13,2	8,2	8,15	8,55	5,65	5,25	5,05	3,15	3,0	3,45	1,85	1,9	1,85
Mittel		12,92			8,30			5,32			3,20			1,87	

Tabelle IX.

Martinstahlrohr von 1,5 mm Wandstärke (Rohr 2 γ).

(Nicht gehärtet.)

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.			0,2 A.			0,5 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,61	3,50	2,71	9,15	6,84	5,28	22,145	16,62	12,655	42,92	32,71	25,34	102,18	78,49	60,66
F. d. L. i. R.	4,16	3,20	2,46	8,59	6,455	4,96	21,29	15,98	12,20	41,91	31,96	24,745	100,90	77,47	59,84
Diff.	0,45	0,30	0,25	0,56	0,415	0,32	0,855	0,64	0,455	1,01	0,75	0,595	1,28	1,02	0,82
Proc. Verm.	9,75	8,6	9,25	6,1	6,05	6,05	3,85	3,85	3,6	2,35	2,3	2,35	1,25	1,3	1,35
Mittel		9,18			6,07			3,77			2,33			1,30	

Digitized by Google

Tabelle X.

Tiegelstahlrohr von 3 mm Wandstärke (Rohr 1a).
(Gehärtet.)

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,585	3,48	2,72	9,095	6,71	5,33	22,16	16,70	12,64
F. d. L. i. R.	3,425	2,635	1,99	7,405	5,39	4,295	18,97	14,555	10,85
Diff.	1,16	0,845	0,73	1,69	1,32	1,035	3,19	2,145	1,79
Proc. Verm.	25,3	24,3	26,85	18,6	19,65	19,4	14,4	12,85	14,15
Mittel		25,48			19,22			13,80	

J	0,2 A.			0,5 A.			1,0 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	42,83	32,82	25,53	102,46	78,54	60,42	203,94	152,765	119,26
F. d. L. i. R.	38,655	29,90	23,18	95,85	73,79	56,52	193,74	144,055	112,52
Diff.	4,175	2,92	2,35	6,61	4,75	3,90	10,20	8,71	6,74
Proc. Verm.	9,75	8,9	9,2	6,6	6,05	6,45	5,0	5,7	5,65
Mittel		9,28			6,37			5,45	

Tabelle XI.

Tiegelstahlrohr von 1,5 mm Wandstärke (Rohr 1c).
(Gehärtet.)

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,62	3,47	2,67	9,125	6,715	5,36	22,12	16,61	12,75
F. d. L. i. R.	3,84	2,89	2,17	7,89	5,86	4,63	19,895	14,965	11,59
Diff.	0,78	0,58	0,50	1,235	0,855	0,73	2,225	1,645	1,16
Proc. Verm.	16,9	16,7	18,75	13,55	12,75	13,6	10,05	9,9	9,1
Mittel		17,45			13,30			9,68	

J	0,2 A.			0,5 A.			1,0 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	42,89	32,93	25,445	102,17	78,50	60,525	201,235	154,67	121,11
F. d. L. i. R.	40,165	30,59	23,585	96,705	74,22	57,56	192,58	147,09	115,48
Diff.	2,725	2,34	1,86	5,465	4,28	2,965	8,655	7,58	5,63
Proc. Verm.	6,35	7,1	7,3	5,35	5,45	4,9	4,3	4,9	4,65
Mittel		6,92			5,23			4,62	

Digitized by Google

Tabelle XII.

Martinstahlrohr von 3 mm Wandstärke (Rohr 2a).
(Gehärtet.)

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,56	3,525	2,68	9,06	6,775	5,25	22,045	16,59	12,715
F. d. L. i. R.	3,645	2,855	2,185	7,90	5,935	4,53	20,125	15,255	11,715
Diff.	0,915	0,67	0,495	1,16	0,84	0,72	1,92	1,335	1,00
Proc. Verm.	20,05	19,0	18,5	12,8	12,4	13,7	8,7	8,05	7,85
Mittel		19,18			12,97			8,20	

J	0,2 A.			0,5 A.			1,0 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	42,95	32,755	25,39	102,32	78,48	60,55	200,88	154,91	118,85
F. d. L. i. R.	41,015	30,825	24,185	98,94	75,935	58,855	196,16	150,73	115,88
Diff.	1,935	1,93	1,205	3,38	2,545	1,695	4,72	4,18	2,97
Proc. Verm.	4,5	5,9	4,75	3,3	3,25	2,8	2,35	2,7	2,5
Mittel		5,05			3,12			2,52	

Tabelle XIII.

Martinstahlrohr von 1,5 mm Wandstärke (Rohr 2c).
(Gehärtet.)

J	0,025 A.			0,05 A.			0,1 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	4,635	3,54	2,74	9,10	6,695	5,315	22,10	16,605	12,71
F. d. L. i. R.	4,12	3,155	2,41	8,42	6,165	4,925	20,93	15,74	12,155
Diff.	0,515	0,385	0,33	0,68	0,53	0,39	1,17	0,865	0,555
Proc. Verm.	11,1	10,85	12,05	7,55	7,9	7,35	5,3	5,2	4,35
Mittel		11,33			7,60			4,95	

J	0,2 A.			0,5 A.			1,0 A.		
a (mm)	25	33	43	25	33	43	25	33	43
F. d. fr. L.	42,70	32,72	25,35	102,36	78,63	60,655	204,21	153,685	119,60
F. d. L. i. R.	41,375	31,665	24,44	99,66	76,98	59,35	201,015	151,225	116,97
Diff.	1,325	1,055	0,91	2,70	1,65	1,305	3,195	2,46	2,63
Proc. Verm.	3,05	3,2	3,6	2,7	2,1	2,15	1,6	1,6	2,2
Mittel		3,28			2,32			1,80	

Digitized by Google

Der besseren Uebersicht halber sind dann noch die gewonnenen Endresultate (die abgerundeten Mittelwerthe der procentualen Verminderung) aus den Tabellen IV—XIII zusammengestellt in

Tabelle XIV.

J	0,025 A.	0,05 A.	0,1 A.	0,2 A.	0,5 A.	1,0 A.
Rohr 1 α	19,35	14,15	9,5	6,15	3,55	
„ 1 β	14,95	10,0	7,45	4,8	2,8	
„ 1 γ	11,15	8,05	5,6	3,6	2,0	
„ 2 α	16,25	10,4	6,6	4,0	2,3	
„ 2 β	12,9	8,3	5,3	3,2	1,85	
„ 2 γ	9,2	6,05	3,75	2,35	1,3	
„ 1 a	25,5	19,2	13,8	9,3	6,4	5.45
„ 1 c	17,45	13,3	9,7	6,9	5,25	4,6
„ 2 a	19,2	12,95	8,2	5,05	3,1	2,5
„ 2 c	11,35	7,6	4,95	3,3	2,3	1,8

Um die Abhängigkeit der procentualen Verminderung von der Stromstärke des primären Stromes anschaulicher zu machen,

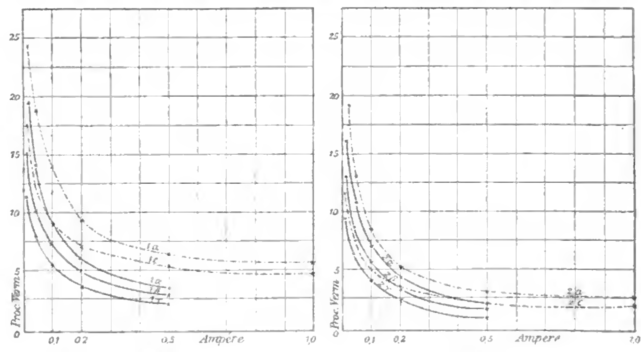


Fig. 2. Fig. 3.

wurden die Werthe der ersteren, der Verminderung, als Functionen der Stromstärke des Leiterstromes graphisch dargestellt (vgl. Fig. 2 und 3).

Zum gleichen Zwecke wurden aus Tabelle XIV diejenigen Factoren berechnet, mit denen man jeden Werth der procentualen Verminderung — mit dem für 0,025 A. beginnend — multipliciren muss, um den entsprechenden Werth für eine

Digitized by Google

doppelt so grosse Stromstärke des primären Stromes zu erhalten, wobei 0,5 A. näherungsweise als das Doppelte von 0,2 A. betrachtet wurde.

Diese Factoren enthält

Tabelle XV.

Rohr 1α	0,73	0,67	0,645	0,575	
„ 1β	0,67	0,745	0,645	0,585	
„ 1γ	0,72	0,695	0,645	0,555	
„ 2α	0,64	0,635	0,605	0,575	
„ 2β	0,645	0,64	0,605	0,58	
„ 2γ	0,655	0,625	0,62	0,555	
„ 1*a*	0,755	0,72	0,675	0,69	0,85
„ 1*c*	0,76	0,73	0,71	0,76	0,875
„ 2*a*	0,675	0,635	0,615	0,615	0,805
„ 2*c*	0,67	0,65	0,67	0,695	0,785

Die entsprechenden Factoren bei einer Verstärkung des primären Stromes auf das 20fache von 0,025 A. auf 0,5 A. finden sich in

Tabelle XVI.

R. 1α	1*a*	1β	1γ	1*c*	2α	2*a*	2β	2γ	2*c*
0,185	0,25	0,185	0,18	0,30	0,14	0,16	0,145	0,14	0,20

Bei einer Verstärkung des primären Stromes um das 40fache von 0,025 A. auf 1 A. ergeben sich als Faktoren:

Tabelle XVII.

R. 1*a*	1*c*	2*a*	2*c*
0,215	0,265	0,13	0,16

Man kann aus den Tabellen XV und XVI einen deutlichen Unterschied in den Wirkungen der Stahlröhren vor und nach dem Härten ersehen und zwar:

„Bei in constantem Verhältniss wachsendem primären Strome nimmt die procentuale Verminderung: bei den nicht gehärteten Stahlröhren schneller ab und zwar annähernd stetig schneller, bei den gehärteten Röhren erst schneller ab bis zu

Digitized by Google

einem Maximum, dann langsamer und wieder annähernd stetig, so dass sie schliesslich nicht unter einen bestimmten Werth sinkt.“

Letzteres zeigen auch die in Fig. 2 und 3 für die gehärteten Stahlröhren gezeichneten Curven, die schliesslich annähernd parallel zur Abscissenaxe verlaufen.

Um den Einfluss des Härteprocesses auf den Werth der procentualen Verminderung des Feldes noch genauer festzustellen, wurden die Factoren berechnet, mit denen man den Werth der procentualen Verminderung durch das nicht gehärtete Rohr multipliciren muss, um den entsprechenden Werth für das gehärtete Rohr zu erhalten. Diese Factoren enthält

Tabelle XVIII.

J	0,025 A.	0,05 A.	0,1 A.	0,2 A.	0,5 A.
Tiegelstahlr. 3 mm Wandst.	1,32	1,355	1,455	1,51	1,805
„ 1,5 „ „	1,565	1,65	1,73	1,915	2,625
Martinstahlr. 3 „ „	1,18	1,245	1,245	1,26	1,35
„ 1,5 „ „	1,235	1,255	1,32	1,405	1,77

Aus diesen Zahlen kann man folgern:

„Durch Vergrösserung der mechanischen Härte eines Stahles wächst die procentuale Verminderung und zwar in desto höherem Grade, je grösser die Feldstärke ist.“

Diese Erscheinung tritt, wie die übrigen, die bisher bei den gehärteten Stahlröhren gefunden wurden, deutlicher hervor bei den dünnwandigen als bei den dickwandigen und andererseits deutlicher bei den Tiegelstahlröhren als bei denen aus Martinstahl und das wohl nur deshalb, weil bei den dünnwandigen Röhren der Härteprocess ein durchgreifenderer war als bei den dickwandigen und Martinstahl eine für das Härten viel ungeeignetere Stahlsorte ist als Tiegelstahl.

Aus Tabelle XIV lässt sich ferner der Einfluss der Wandstärke der Röhren auf die procentuale Verminderung berechnen, es reducirt sich nämlich die letztere durch Herabsetzung der Wandstärke auf die Hälfte von 3 mm auf 1,5 mm durchschnittlich:

	nicht gehärtet	gehärtet
bei den Tiegelstahlröhren auf das	0,575	0,745
„ „ Martinstahlröhren „ „	0,575	0,645 fache,

Digitized by Google

bei einer jedesmaligen Abnahme der Wandstärke um 0,75 mm:

	bei den Tiegelstahlr. (nicht geh.)	Martinstahlr. (nicht geh.)
von 3 mm auf 2,25 mm auf das	0,765	0,80
„ 2,25 „ 1,5 „ „ „	0,755	0,715 fache.

Deutlicher ist der Einfluss der Wandstärke zu erkennen aus den Differenzen der Werthe für die procentuale Verminderung bei einer Abnahme der Wandstärke um je 0,75 mm:

	Tiegelstahlrohr (nicht geh.)					Martinstahlrohr (nicht geh.)				
v. 3 mm a. 2,25 mm	4,4	4,15	2,05	1,35	0,75	3,35	2,1	1,3	0,8	0,45
„ 2,25 „ „ 1,5	3,8	1,95	1,85	1,2	0,8	3,7	2,25	1,55	0,85	0,55

Aus diesen Werthen darf man wohl schliessen:

„Bei einer in arithmetischer Reihe fortschreitenden Verkleinerung der Wandstärke nimmt die procentuale Verminderung des Feldes auch annähernd in einer arithmetischen Reihe ab.“

Hier sei bemerkt, dass Versuche mit grösseren Wandstärken, bei denen sich eine fast vollständige Vernichtung des Feldes erwarten liess, nur deshalb nicht angestellt wurden, weil nach dem Mannesmann'schen Verfahren Röhren mit mehr als 3 mm Wandstärke nicht angefertigt werden, andererseits stärkere Primärströme, wie schon erwähnt, wegen der Beeinflussung der Röhren nicht angewendet werden konnten.

Aus den Berechnungen über den Einfluss der mechanischen Härte, der Feldstärke und Wandstärke folgt noch:

„Der Einfluss der Stromstärke des im Leiter fliessenden Stromes und der Einfluss der Wandstärke des Stahlrohres auf die procentuale Verminderung sind unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Stahlsorten und verschiedenem mechanischen Härtegrade derselben verschieden;“ oder mit anderen Worten: „Die procentuale Verminderung des Feldes ist ein Maass für die magnetische Härte eines Körpers, jedoch nur ein relatives Maass, das noch eine Function der Querschnittsdimensionen des Körpers und der Intensität des unbeeinflussten Feldes ist. Die magnetische Härte ist eine jedem Körper specifische magnetische Eigenschaft.“

Digitized by Google

Es wäre interessant gewesen, noch die muthmasslichen Wechselbeziehungen zwischen der magnetischen Härte und einer anderen magnetischen Eigenschaft: der Permeabilität zu untersuchen, allein es gab vorläufig keine einwandfreie Methode zur Messung der Permeabilität von Röhren der hier angewandten Länge in radialer Richtung, die wohl, zumal bei gezogenen Röhren, von der Permeabilität in axialer Richtung erheblich verschieden ist.

In theoretischer Beziehung liefern die Versuche: einmal eine umfassende Bestätigung der Behauptung Stefans in Bezug auf das Verhalten des weichen Eisens sowohl als auch der Annahme Föppls von dem Unterschied der magnetisch weichen und harten Körper, dann aber auch einen guten Beweis gegen die Fernwirkungs- und für die Faraday-Maxwell'sche Theorie: die erstere deutet wohl die Thatsache, dass ein Rohr aus weichem Eisen das Kraftfeld eines coaxialen Leiters nicht beeinflusst, dadurch, dass in dem Eisenrohr keine magnetischen Massen frei werden, sie versagt aber zur Erklärung der Verminderung des Feldes durch ein Stahlrohr; die Faraday-Maxwell'sche Theorie dagegen giebt uns für diese Vorgänge eine klare und einwandfreie Deutung, wie sie ja Föppl entwickelt hat.

Anhang.

In der ganzen Abhandlung habe ich das Wort „Schirmwirkung“ vermieden — von den Citaten abgesehen — und das deshalb, weil dieser Ausdruck zur Bezeichnung zweier verschiedener physikalischer Vorgänge benützt worden ist und dadurch die Gefahr einer Verwechslung derselben hervorgerufen hat:

Stefan hat in der oben erwähnten Abhandlung mit dem Titel „Über die magnetische Schirmwirkung des Eisens“ eine Theorie, in Anlehnung an die Poisson'sche, und Experimente für diejenigen Erscheinungen veröffentlicht, welche die hohe Permeabilität des weichen Eisens verursacht, und die ihre praktische Anwendung z. B. in der Astasirung des Thomson'schen Marinegalvanometers finden, dagegen bezeichnet Föppl mit „magnetischer Schirmwirkung“ die Erscheinungen,

Digitized by Google

die der Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen waren, nämlich die Verminderung des Feldes durch magnetisch harte Körper wie Stahl.

Diese beiden Vorgänge zeigen nun zwar unter Umständen die gleiche Wirkung, haben aber gänzlich verschiedene Ursachen:

Wenn ein Rohr aus weichem Eisen das Feld eines in seinem Innern befindlichen Magneten nach aussen hin schwächt, so ist das dadurch zu erklären, dass der grösste Theil der von einem Magnetpol zum anderen gehenden Kraftlinien seinen Weg durch die Rohrwand nimmt, weil das weiche Eisen derselben eine bedeutend höhere Permeabilität besitzt als die umgebende Luft.

Vermindert dagegen ein Stahlrohr das Feld eines coaxialen Leiters nach aussen hin, so kann diese Thatsache nicht wie die eben genannte erklärt werden, weil ein das Stahlrohr ersetzendes Rohr aus weichem Eisen, das doch noch eine höhere Permeabilität als Stahl hat, das Feld unbeeinflusst lässt, man muss vielmehr die magnetische Härte, die der Stahl besitzt, das weiche Eisen aber nicht, als die Ursache der Verminderung des Feldes betrachten.

Kurz zusammengefasst sind die Resultate der Untersuchungen folgende:

1. Ein Rohr aus weichem Eisen beeinflusst das Feld eines coaxialen Leiters in keiner Weise.

2. Ein Stahlrohr vermindert das Feld eines coaxialen Leiters.

3. Die procentuale Verminderung des Feldes eines Leiters durch ein coaxiales Stahlrohr ist abhängig, einerseits: von der Stromstärke des im Leiter fliessenden Stromes und von der Wandstärke des Stahlrohres; andererseits: vom Material des Stahlrohres resp. von der mechanischen Härte des Materials.

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Weiches Eisen ist ein magnetisch weicher Körper.

2. Stahl ist ein magnetisch harter Körper.

3. Ein Maass für die magnetische Härte eines Körpers bildet die procentuale Verminderung eines Feldes durch denselben, jedoch nur ein relatives Maass, das noch abhängig ist

Digitized by Google

von der Intensität des Feldes und den Querschnittsdimensionen des Körpers.

4. Die magnetische Härte ist eine spezifische magnetische Eigenschaft jedes Körpers.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, Hrn. Prof. Sohncke für die Anregung und gütige Unterstützung dieser Arbeit bestens zu danken.

München, phys. Inst. d. techn. Hochschule, Jan. 1896.

Digitized by Google

8. *Einheitsrollen der Selbstinduction;*
von Max Wien.

Normaleinheiten der Selbstinduction müssen denselben Anforderungen genügen wie Normaleinheiten des Widerstandes: vor allem muss der *absolute Werth* des Selbstpotentials genau bekannt sein, ferner darf dieser Werth sich mit *Zeit* und *Temperatur* nicht merklich ändern, und schliesslich muss die äussere *Form handlich* sein.

Von den im Folgenden zu beschreibenden Einheitsrollen hoffe ich, dass sie diesen Anforderungen Genüge leisten.

In Fig. 1 ist der axiale Querschnitt der Rollen in halber natürlicher Grösse dargestellt. Die Form ist so gewählt, dass die Selbstinduction bei gegebener Drahtlänge und Dicke ein Maximum ist.[1]) Dabei hat man die Vortheile geringen Widerstandes, kleiner Dimensionen und schwacher Kraftlinienstreuung. Die Rollen sind auf Serpentin gewickelt, weil man bei Holz und ähnlichem Material nicht vor nachträglicher Gestaltsänderung sicher ist. Metall ist wegen der Foucault'schen Ströme ausgeschlossen.

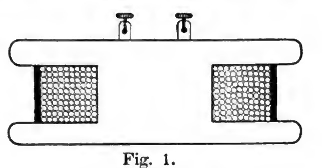


Fig. 1.

Die Herstellung der Rollen geschah in der Weise, dass, nachdem die angenäherte Anzahl der Windungen für die betreffende Einheit im voraus berechnet war, etwas mehr Kupferdraht, als die Rechnung ergab, auf die Spule gewickelt wurde. Dann wurde durch Vergleich mit bekannten Selbstpotentialen und Abwickeln des Drahtes die Selbstinduction so weit abgeglichen, dass der Sollwerth innerhalb eines Procentes stimmte. Zu diesem Zweck wurde der kürzlich beschriebene Apparat zum Variiren der Selbstinduction[2]) und die dort angegebenen Me-

1) Maxwell, Electr. und Magn. § 706.
2) M. Wien, Wied. Ann. 57. p. 249. 1896.

Digitized by Google

thoden benutzt. Darauf wurde die Rolle in Paraffin ausgekocht, sodass das Ganze nach dem Erkalten eine compacte Masse bildete, wobei eine nachträgliche Formänderung ausgeschlossen erschien. Zum Schutz gegen äussere Verletzungen wurde die Wickelung mit einer Lederhülle umgeben.

Schliesslich wurde in sogleich zu beschreibender Art der absolute Werth der Selbstinduction definitiv gemessen.

In dieser Weise wurden drei Einheiten hergestellt mit den Selbstpotentialen 10^6, 10^7 und 10^8 cm. Die Drahtdicke betrug 1,2, 0,8 und 0,5 mm; die Windungszahl ca. 135, 360, 1280, der Widerstand 0,3, 2,7 und 27 Ohm.

Die Windungszahl schwankte bei den verschiedenen Exemplaren derselben Einheit um einige Procent, da es nicht möglich ist, besonders bei dünnerem Draht, die Wickelung jedesmal genau in derselben Weise auszuführen. Eine *Berechnung* des Selbstpotentials einer Rolle kann deshalb niemals genau sein, und es ist praktisch nicht räthlich, Einheiten der Selbstinduction dadurch zu definiren, dass man Windungszahl und Wickelungsraum vorschreibt, sondern die Einheiten müssen immer *experimentell* abgeglichen werden.

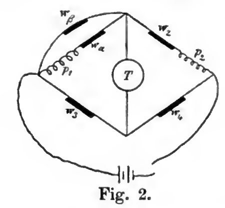


Fig. 2.

Um den genauen Werth der Selbstinduction festzustellen, mussten zunächst einige Rollen absolut gemessen werden; der Werth der anderen konnte dann durch Vergleich mit diesen bestimmt werden.

Die absolute Messung geschah für zwei Rollen von 10^7 und 10^8 cm nach einer früher beschriebenen Methode[1]) mit Wheatstone'scher Brücke, Wechselstrom und optischem Telephon. Mit Hülfe des erwähnten Apparates zum Variiren der Selbstinduction konnte diese Methode jedoch wesentlich vereinfacht werden.

Der Zweig 1 einer Wheatstone'schen Brückencombination (Fig. 2) besteht aus einer Rolle mit dem Selbstpotential p_1 und dem Widerstand w_α. Der Rolle parallel ge-

1) M. Wien, Wied. Ann. **44.** p. 701. 1891.

Digitized by Google

schaltet ist ein inductionsfreier Widerstand w_β, der Zweig 2 besteht aus dem Widerstand w_2 und dem Selbstpotential p_2. Die Zweige 3 und 4 sind inductionsfrei und gleich ($w_3 = w_4$).

Ein Sinusstrom von n Schwingungen in 2π Secunden verschwindet im Brückenzweig, wenn die Widerstandsoperatoren a_1 und a_2 der Zweige 1 und 2 gleich sind.

Es ist

$$a_1 = \frac{(w_\alpha + i n p_1) w_\beta}{w_\alpha + w_\beta + i n p_1} \quad a_2 = w_2 + i n p_2.$$

Die Gleichung $a_1 - a_2 = 0$ gibt:

$$(w_\alpha + i n p_1) w_\beta - (w_2 + i n p_2)(w_\alpha + w_\beta + i n p_1) = 0.$$

Indem man den reellen und den imaginären Theil für sich gleich Null setzt, erhält man die beiden Bedingungsgleichungen:

$$w_\alpha w_\beta + n^2 p_1 p_2 = w_2 (w_\alpha + w_\beta), \quad p_1 (w_\beta - w_2) = p_2 (w_\alpha - w_\beta)$$

und hieraus

$$n^2 p_1^2 = (w_\alpha + w_\beta)\left(\frac{w_2 w_\beta}{w_\beta - w_2} - w_\alpha\right),$$

$$n^2 p_2^2 = (w_\beta - w_2)\left(w_2 - \frac{w_\alpha w_\beta}{w_\alpha + w_\beta}\right).$$

Hat man durch Variiren von p_2 und w_2 die Nulleinstellung des optischen Telephons erreicht, und sind n, w_α, w_β, w_2 bekannt, so erhält man aus den obigen Gleichungen p_1 und p_2.

In w_α und w_2 ist der Widerstand der Inductionsrollen, also Kupferdrahtwiderstand, mit enthalten; es ist deshalb wegen der Temperaturfehler sicherer, die Widerstandsmessung unmittelbar an die Einstellung mit Wechselstrom anzuschliessen.

Dies geschieht, indem man nach der Einstellung mit Wechselstrom die Nulleinstellung der Brücke für constanten Strom gesucht wird. Dazu muss w_2 um R verringert werden. Es ist dann:

$$w_2 - \frac{w_\alpha w_\beta}{w_\alpha + w_\beta} = R.$$

Darauf wird der Zweig α geöffnet, sodass der Zweig 1 nur aus w_β besteht. Um den constanten Strom im Brückenzweig zum Verschwinden zu bringen, muss nun w_2 um R' vermehrt werden. Dann ist:

$$w_\beta - w_2 = R'.$$

Digitized by Google

Führen wir R und R' in die obigen Gleichungen ein, so wird:

$$p_1 = \frac{w_\beta^2}{n(R + R')} \cdot \sqrt{\frac{R}{R'}}, \qquad p_2 = \frac{\sqrt{R.R'}}{n}.$$

Abgesehen von den Inductionsgesetzen beruht die Methode auf folgenden Voraussetzungen, dass

1. die Widerstände R, R', w_β ihrem absoluten Werth nach bekannt sind;

2. die Schwingungszahl des Wechselstromes (n) genau bekannt ist;

3. die angewandten Widerstände und Selbstinduction „rein" sind, d. h. dass die Widerstände inductions- und capacitätsfrei, die Selbstinductionsrollen capacitätsfrei sind.

Die Widerstände w_β, R und R' wurden sämmtlich einem Rheostaten entnommen, der in Siemens eingetheilt war. Die Widerstände desselben waren unter sich verglichen und corrigirt. Die Reduction auf gesetzliche Ohm erfolgte durch Vergleich mit einem Präcisionswiderstand der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von 100 Ohm. Es ergab sich dabei, dass bei 19,4° C. 106,55 Einheiten des Rheostaten = 100 Ohm waren. Der Werth des Präcisionswiderstandes war von der Reichsanstalt auf 1,5 Zehntausendstel garantirt.

Der Wechselstrom wurde durch ein Inductorium geliefert, dessen primärer Kreis durch einen Saitenunterbrecher ca. 256 bez. 128 mal in der Secunde geöffnet und geschlossen wurde. Der Ton (Grundton bez. erster Oberton) der Saite wurde mit einer Stimmgabel in Uebereinstimmung gebracht[1]), die 256 Schwingungen in der Secunde machen sollte. Entweder wurde genaues Unisono zwischen Gabel und Saite hergestellt oder die Schwebungen gezählt. Eine Uebereinstimmung auf mindestens $^1/_{10}$ Schwebung konnte dabei mit Sicherheit erreicht werden. Es entspricht dies einem Fehler von $^1/_{2560}$ oder ca. $4 \cdot 10^{-4}$.

Die Schwingungszahl der Controllgabel wurde durch Vergleich mit einer Präcisionsgabel von **Rudolph König** in Paris bestimmt. Sie machten bei gleicher Temperatur 11 Schwebungen in 31 Secunden. Beim Erwärmen der Controllgabel

1) Vgl. Wied. Ann. **44.** p. 684. 1891.

Digitized by Google

wurden die Schwebungen langsamer, ihr Ton war also zu hoch. Der Ton der König'schen Gabeln ist bei 20° C. mindestens auf ca. $^1/_{10000}$ richtig.[1]) Für 1° C. Temperaturerhöhung sinkt die Schwingungszahl um ca. $^1/_{9000}$. Bei meinen Versuchen lagen die Temperaturgrenzen zwischen 18,7 und 19,6°, im Mittel also 19,15°. Danach ergiebt sich die Schwingungszahl der Controllgabel zu

$$256 + \frac{11}{31} + \frac{256 \,.\, 0{,}85}{9000} = 256{,}38.$$

Die dritte Voraussetzung ist nicht erfüllt, denn eine Inductionsrolle wirkt stets wie ein Condensator, und bifilare Neusilberwiderstände sind nicht inductions- und capacitätsfrei.

Es ist zu beweisen, dass der Einfluss hiervon auf die folgenden Messungen zu vernachlässigen ist.

Bei bifilaren Widerständen wirken Capacität und Selbstinduction in entgegengesetztem Sinne, sodass sie sich zum Theil aufheben. Bei grösseren Widerständen ist die Capacität, bei kleineren die Selbstinduction vorherrschend. Die Capacität von Inductionsrollen ist um so grösser und wirksamer, je grösser das Selbstpotential der Rolle ist.

Bei der Messung der Einheitsrolle von 10^8 cm, wo grössere Widerstände in Anwendung kommen, ist demnach zu beweisen, dass die *Capacität* keine merkliche Wirkung ausübt; bei der kleineren Rolle von 10^7 cm, dass die *Selbstinduction* der verwandten Widerstände keine Fehler verursacht.

Es handelt sich wesentlich um den Zweig 1 des Brückensystems, wo der zu messenden Rolle ein bifilarer Widerstand w_β parallel geschaltet ist. Die Capacität von Rolle c_α und Widerstand c_β addiren sich ($c_\alpha + c_\beta = c$). Es ist demnach zu untersuchen, in welcher Weise das Selbstpotential einer Rolle durch einen parallel geschalteten Condensator der Capacität c beeinflusst wird.

1) Der Herstellungsweise nach (vgl. Wied. Ann. **9.** p. 394. 1880) ist der Fehler bei den Gabeln kleiner als $^1/_{100000}$, wie mir Hr. Dr. König auch freundlichst brieflich bestätigte. Durch den Resonanzkasten kann jedoch eine Aenderung der Schwingungszahl um ca. $^1/_{10000}$ verursacht werden. Die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt untersuchte König'sche Gabel zeigte mit Resonanzkasten ebenfalls nur einen Fehler von unter $^1/_{10000}$. (Vgl. Leman, Ztschr. f. Instrumentenk. **10.** p. 170. 1890.) Diese kleinen Differenzen kommen natürlich bei den vorliegenden Messungen nicht in Betracht.

Digitized by Google

Der Widerstandsoperator eines Zweiges mit parallel geschalteter Capacität ist $= a/(1 + i n a c)$, wenn a der Widerstandsoperator des Zweiges ohne Capacität ist. a ist in unserem Fall $= w_\alpha + i n p_1$. Also der Widerstandsoperator einer Rolle mit Capacität

$$= \frac{w_\alpha + i n p_1}{1 + i n c (w_\alpha + i n p_1)} = \frac{w_\alpha}{1 - 2 n^2 c p_1 + n^2 c^2 (n^2 p_1^2 + w_\alpha^2)}$$

$$+ i n p_1 \cdot \frac{1 - n^2 c p_1 - \dfrac{c w_\alpha^2}{p_1}}{1 - 2 n^2 c p_1 + n^2 c^2 (n^2 p_1^2 + w_\alpha^2)}.$$

Infolge der Capacität erscheint die Selbstinduction mit einem Factor multiplicirt, dessen grösste von c abhängige Glieder $n^2 c p_1$ und $c w_\alpha^2 / p_1$ sind.

Die Capacität der Inductionsrolle ist sehr gering[1]), jedenfalls unter 10^{-4} *M. F.* Der parallel geschaltete Widerstand w_β war im Maximum 200 Siemens. Die Capacität einer solchen Widerstandsrolle beträgt etwa 2—3 10^{-4} *M. F.*[2]) Nehmen wir also $c = 3 \cdot 10^{-19}$, $p_1 = 10^8$ und $w = 27 \cdot 10^9$, $n = 2\pi \cdot 256$, so wird $c w_\alpha^2 / p_1 = 8 \cdot 10^{-7}$ und $n^2 c p_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-5}$, beides ist bei den vorliegenden Messungen neben der Einheit zu vernachlässigen.

Für kleinere Rollen und Widerstände ist der durch die Capacität bewirkte Fehler noch viel geringer, jedoch kommt eventuell die Selbstinduction des Widerstandes w_β in Frage. Führen wir diese Selbstinduction (p_β) ein, so ist die Bedingungsgleichung für das Verschwinden eines Sinusstromes im Brückenzweig:

$$\frac{(w_\alpha + i n p_\alpha)(w_\beta + i n p_\beta)}{w_\alpha + w_\beta + i n (p_\alpha + p_\beta)} = w_2 + i n p_2 .$$

Hieraus nach Trennung der Reellen und Imaginären:

$$w_2 = \frac{w_\alpha \ w_\beta}{w_\alpha + w_\beta} + \frac{n_2 p_2 p_\alpha - n^2 p_\beta (p_\alpha - p_2)}{w_\alpha + w_\beta}$$

und

$$p_\alpha = \frac{p_2 (w_\alpha - w_\beta)}{w_\beta - w_2} + \frac{p_\beta (w_2 - w_\alpha)}{w_\beta - w_2}.$$

1) Vgl. M. Wien, Wied. Ann. **44**. p. 712. 1891.

2) Ueber diesbezügliche Messungen wird in nächster Zeit von anderer Seite berichtet werden.

Digitized by Google

Diese Gleichungen stimmen mit den obigen (p. 3) überein, falls die p_β enthaltenden Glieder gegen die übrigen zu vernachlässigen sind.

Am ungünstigsten lag der Fall bei einer Messung, wo $w_\beta = 20$ Siemens war. Eine solche bifilare Rolle besitzt bei einem Drahtdurchmesser von 0,6 mm ein Selbstpotential von der Grössenordnung $2{,}5 \,.\, 10^3$ cm.[1]) Bei der betreffenden Messung war $p_2 = 5 \,.\, 10^6$ cm, $p_\alpha = 10^7$, $w_\alpha = 3$ Siemens, $w_\beta = 20$ Siemens.

Beim Einsetzen dieser Grössen in die obige Gleichung ergiebt sich, dass die Glieder mit p_β bei w_2 nur 2 Zehntausendstel; bei p_α 1,5 Zehntausendstel des Ganzen betragen.

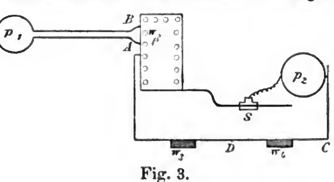


Fig. 3.

Aus allen diesen Betrachtungen geht hervor, dass die „methodischen" Fehler bei den folgenden Messungen auch in den ungünstigsten Fällen nur einige Zehntausendstel betrugen. Uebrigens hätten derartige Fehler auch bei den mit verschiedenen Schwingungszahlen und verschiedenen Widerständen ausgeführten Messungen hervortreten müssen.

Die Versuchsanordnung bei den definitiven Messungen war folgende (vgl. Fig. 3).

Der Zweig 1 der Brücke (AB) bestand aus der zu untersuchenden Rolle p_1, welche zur Vermeidung gegenseitiger Induction ca. 1 m durch einen bifilaren Draht von der übrigen Brücke entfernt war. Der Rolle parallel war der Rheostatenwiderstand w_β geschaltet, etwa von derselben Grösse, wie der scheinbare Widerstand ($\sqrt{w_\alpha^2 + n^2 p_1^2}$) der Rolle. Im Zweige 2 (BC) befanden sich die übrigen (kleineren) Widerstände der Rheostaten, ferner ein kleiner Platindraht mit Quecksilberschleifcontact (S), der den Widerstand des Zweiges 2 auch noch innerhalb 0,1 Siemens zu variiren gestattete, und schliesslich der Apparat zum Variiren der Selbstinduction (p_2). Zweig 3 (CD) und 4 (DA) bestanden aus je 50 Siemens bifilaren Neusilberwiderstandes.

1) H. F. Weber, Berl. Ber. p. 511. 1886.

Digitized by Google

Im Brückenzweig befand sich ein optisches Telephon. Es wurden zwei Instrumente benutzt, die auf die Schwingungszahlen 256 resp. 128 eingestimmt waren. Bei Anwendung stärkerer Wechselströme waren die Ströme höherer Perioden oft so stark, dass bei dieser Anordnung das Spaltbild nicht ganz scharf wurde, trotzdem der Grundstrom im Brückenzweig verschwand.[1]) Diesem Uebelstande konnte durch passende inductionsfreie Nebenschlüsse zur Unterbrechungsstelle im primären Kreis des Inductoriums und zum optischen Telephon abgeholfen werden, wodurch die Ströme höherer Perioden geschwächt wurden.

Der Gang eines Versuchs war folgender: Zunächst wurde eine angenäherte Einstellung gemacht. Darauf wurde die Schwingungszahl des Saitenunterbrechers nochmals mittels der Controllstimmgabel regulirt, resp. die Schwebungen gezählt und dann die definitive Einstellung gemacht. Sofort danach wurden wieder die Schwebungen controllirt.

Der gestöpselte Rheostatenwiderstand r_a des Zweiges 2 wurde abgelesen, mittelst einer Wippe ein constanter Strom in die Brücke geschickt und ein Galvanometer in den Brückenzweig gebracht. Durch Aenderung von w_2 wurde dann die Brücke für constanten Strom eingestellt. Da der Rheostat nur bis zu 0,1 Siemens hinunter eingetheilt war, gelang dies nicht vollständig, sondern es mussten die Bruchtheile von 0,1 Siemens durch die Ausschläge des Galvanometers bestimmt werden. Der Rheostatenwiderstand des Zweiges 2 + der aus den Galvanometerausschlägen berechneten Correction war dann $= r_b$. Daraus ergab sich $R = r_a - r_b$. Nun wurde die Rolle p_1 ausgeschaltet, sodass nur w_β im Zweig 1 blieb, und wieder der constante Strom im Brückenzweig durch Stöpseln des Rheostaten zum Verschwinden gebracht. Der Rheostatenwiderstand im Zweig 2 war jetzt r_c. Hieraus $R' = r_c - r_a$. p_1 konnte nun aus der obigen Gleichung

$$p_1 = \frac{w_\beta^2}{n(R + R')} \sqrt{\frac{R}{R'}}$$

berechnet werden.

1) Vgl. Wied. Ann. **44.** p. 684. 1891.

Digitized by Google

Die zur Messung nothwendigen drei Widerstände w_β, R und R' waren hiernach drei gestöpselte Widerstände desselben Rheostaten, die unmittelbar hintereinander bestimmt wurden. Es trug dies offenbar viel zur Sicherheit der Messung bei. Als Beispiel sei eine vollständige Versuchsreihe hier mitgetheilt. Die Widerstände sind in Siemens angegeben. Die „corrigirten" Zahlen enthalten die Correctionen der Widerstände des Rheostaten, wie sie sich beim Vergleich untereinander ergeben hatten:

$$w_\beta = 200 \text{ corr. } 200{,}15.$$

Der Wechselstrom verschwand im Brückenzweig, als im Rheostat gestöpselt waren $r_a = 76{,}5$ corr. $76{,}422$. Die Einstellung für constanten Strom erfolgte für den Rheostatenwiderstand $r_b = 13{,}6 + 0{,}049$ (aus den Galvanometerausschlägen berechnet) = corr. $13{,}634$. Also $R = r_a - r_b = 62{,}788$.

Nach Oeffnung des Zweiges a verschwand der constante Strom für $r_c = 188{,}24$ corr. $188{,}17$, also $R' = r_c - r_a = 188{,}17 - 76{,}422 = 111{,}75$.

Eine zweite Einstellung gab: $r_a = 76{,}422$, $r_b = 13{,}560$, $r_c = 188{,}08$, $R = 62{,}862$, $R' = 111{,}66$.

Also als Mittelwerthe beider Einstellungen: $R = 62{,}825$, $R' = 111{,}71$. Hieraus:

$$p_1 = \frac{200{,}15^2 \cdot \sqrt{\dfrac{62{,}825}{111{,}71}}}{2\,\pi \cdot 256{,}38 \cdot 1{,}0656 \cdot 174{,}53} = 1{,}0027 \cdot 10^8 \text{ cm.}$$

In dieser Weise wurden für die Schwingungszahlen 256 und 128 je 2 Messungen bei zwei verschiedenen w_β gemacht, so dass für jede Rolle 4 Werthe erhalten wurden. Die folgende Tabelle giebt die Resultate: Die Widerstände sind in corrigirten Rheostatenwiderständen angegeben. Zur Reduction auf Ohm müssen dieselben durch 1,0656 bei 19° C. dividirt werden.

10^8

N	w_β	R	R'	p_1	Δ
256,38	200,15	62,82	111,71	1,0027	0,00095
256,38	100,–	49,28	27,979	1,0008	0,00095
129,18	100,–	23,826	53,305	1,0023	0,00055
129,20	39,950	13,955	8,996	1,0012	0,00055

Mittel $(1{,}00175 \pm 0{,}00029)\, 10^8$

10^7

N	w_β	R	R'	p_1	Δ
256,38	9,994	4,784	2,842	0,9900	0,00127
256,38	19,983	6,106	11,196	0,9928	0,00153
128,89	6,983	2,018	2,814	0,9903	0,00097
128,89	9,994	2,280	5,342	0,9920	0,00073

Mittel $(0,99127 \pm 0,00045)\ 10^7$

Da nach Obigem principielle Fehler nicht in Betracht kommen, so giebt der wahrscheinliche Fehler der Beobachtungen gleichzeitig den wahrscheinlichen Fehler bei der Bestimmung des wahren Werthes der Selbstinduction.

Hiernach glaube ich den absoluten Werth des Selbstpotentials der Einheitsrollen auf mindestens 1 pro mille garantiren zu können.

Der Vergleich zweier Selbstpotentiale nach der Maxwell'-schen Methode ist sehr viel einfacher und sicherer, wie die absolute Messung, weil man dabei weder die Tonhöhe noch die absoluten Werthe der Widerstände, sondern nur das Verhältniss w_3 / w_4 zu kennen braucht. Ein Fehler von über $^1/_{10000}$ erscheint dabei ausgeschlossen.

Der Vergleich der Rolle 10^8 mit der Rolle 10^7 ergab 10,1039 während das Verhältniss der direct gemessenen Werte

$$= \frac{10^8 \,.\, 1,00175}{10^7 \,.\, 0,99127} = 10,1048$$

ist. Die Differenz liegt durchaus innerhalb der Beobachtungsfehler, und ist ein Beweis mehr für die Sicherheit der asoluten Messung. Eine Wiederholung des Vergleichs nach 3 Monaten ergab 10,1042, so dass keine zeitliche Aenderung zu constatiren war.

Eine Temperaturerniedrigung der Rolle 10^7 um 15^0 C. bewirkte eine Verkleinerung ihres Selbstpotentials um 2—3 Zehntausendstel, wie es etwa dem linearen Ausdehnungscoefficienten des Kupfers entspricht.

Das Selbstpotential der Rollen ist demnach als merklich unabhängig von Zeit und Temperatur zu betrachten.

Die Einheitsrolle von 10^6 cm wurde durch Vergleich mit der Rolle 10^7 abgeglichen, weil bei directer absoluter Messung die genaue Bestimmung sehr kleiner Widerstände erforderlich gewesen wäre, was immer misslich ist.

Nach Fertigstellung dieser ersten 3 Einheitsrollen waren weitere Exemplare durch Vergleich mit diesen sehr leicht her-

Digitized by Google

zustellen. Das Brückensystem konnte zu diesem Zweck vollkommen symmetrisch eingerichtet, und das Hörtelephon dabei als Messinstrument verwandt werden.[1])

Das Selbstpotential der Einheitsrollen konnte nun auch viel genauer mit dem Sollwerth in Uebereinstimmung gebracht werden, als es bei den ersten Rollen möglich war. So besitzen die für das hiesige Institut gelieferten Exemplare die Selbstpotentiale:

$$(1 - 0{,}0002) . 10^6, \quad (1 - 0{,}0005)\ 10^7, \quad (1 + 0{,}0005)\ 10^8 \text{ cm.}$$

Die Differenz zwischen dem wahren Werth und dem Sollwerth übersteigt somit kaum die Grenzen der Beobachtungsfehler.[2])

Würzburg, Physik. Institut der Univ., März 1896.

---

1) Bei voller Symmetrie der Brücke gelingt es nämlich, den Ton des Hörtelephons völlig zum Verschwinden zu bringen und dann ist die Einstellung leicht und sicher. Bei unsymmetrischer Brücke, z. B. beim Vergleich der Rollen 10^6 und 10^7, ist das Minimum im Hörtelephon meistens infolge von Dispersion der hohen Obertöne schlecht, und man wendet hierbei besser das optische Telephon an.

2) Die Einheitsrollen wurden von dem Mechaniker Hrn. Siedentopf hier hergestellt und sind von demselben zum Preise von ca. 10 ℳ zu beziehen.

Digitized by Google

9. *Die Wirkung des Magnetismus auf die electromotorische Kraft; von Alfred H. Bucherer.*

Die Frage der Beeinflussung der electromotorischen Kraft eines electrochemischen Systems durch äussere Kräfte — wie unter anderem durch die Schwerkraft und durch einen constanten Druck — ist der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Während sich im allgemeinen eine solche Beeinflussung im Sinne der Theorie nachweisen liess, haben sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Untersuchungen über eine Einwirkung des Magnetismus auf die Kraft eines Elementes, dessen eine oder beide Electroden aus paramagnetischem Material bestehen, zu widersprechenden Resultaten geführt. Aus diesem Grunde schien eine neue Untersuchung dieser Frage nützlich. Bevor ich die Ergebnisse derselben darstelle, sei es gestattet, einen kurzen Ueberblick über die bisherigen Forschungen zu geben.

Ira Remsen[1]) fand im Jahre 1881, dass ein Eisenstab, welcher in einer Kupfervitriollösung in ein magnetisches Feld gebracht wird, an den Stellen höherer magnetischer Intensität weniger rasch angegriffen wird, als an solchen geringerer Intensität, ein Umstand, welcher sich durch die Vertheilung des entstehenden Kupferniederschlages auf dem Stabe offenbart. Nachdem so der Einfluss der Magnetisirung auf den Vorgang der Lösung des magnetisirten Eisens festgestellt war, lag es nahe, Einwirkungen des Magnetismus auf die electromotorische Kraft eines Elementes, welches Eisenelectroden enthält, von welcher die eine sich im Felde und die andere ausserhalb desselben befindet, zu vermuthen.

Th. Gross[2]) wies zuerst eine solche Einwirkung nach. Seine Beobachtungen sind die folgenden. In concentrirten Lösungen von $FeCl_2$ und $FeSO_4$ sind keine bestimmten Ströme

---

1) Ira Remsen, La Lumière Electr. **4.** p. 126. 1882.

2) Th. Gross, Sitzungsber. der kais. Ak. der Wiss. **92.** Dec. 1885.

Digitized by Google

beobachtbar. In Lösungen von $FeCl_3$ und $Fe(NO_3)$ geht der Strom innerhalb der Lösung von der magnetisirten zur nicht magnetisirten Electrode. Gross beobachtete, dass der Strom zuerst in einer Richtung fliesst und dann sich umkehrt, um in dieser zweiten Richtung constant zu werden. Der Schluss, welchen Gross aus seinen Experimenten zieht, ist, dass die Richtung der Ströme dadurch bestimmt werde, dass das „höchste electrische Potential" an derjenigen Electrode vorhanden sei, an welcher das Maximum der Arbeit geleistet werde. Eine Möglichkeit von Concentrationsströmen verwirft er aus dem Grunde, dass diese eine von der beobachteten verschiedene Richtung haben müssten, indem ein Concentrationsstrom innerhalb der Lösung immer von der verdünnteren Lösung zur concentrirteren gehen müsse, während bei seinen Versuchen die in der concentrirten Lösung befindliche magnetisirte Electrode die Anode war.

Andrews[1]) unternahm ähnliche Experimente. Die von ihm verwandten Lösungen sind fast durchgehends starke Oxydationsmittel. Er beobachtet dieselbe Stromrichtung wie Gross bei Electrolyten, welche Ferrisalze liefern. Bei Verwendung von Salzsäure und Schwefelsäure dagegen die entgegengesetzte Stromrichtung. Er bringt den Umstand, dass die magnetisirte Electrode die Anode ist, in Zusammenhang mit der anscheinend grösseren Lösungsgeschwindigkeit derselben. In demselben Jahre veröffentlichten Rowland und Bell[2]) die Ergebnisse ihrer Forschungen. Zur Erklärung der von ihnen beobachteten Ströme nehmen sie an, dass die primäre Wirkung des Magnetismus darin bestände, die magnetisirte Electrode zur Kathode zu machen, indem der Angriff der Säure bez. des Electrolyten auf das Eisen an solchen Stellen verringert oder aufgehoben werde, wo die Aenderung des Quadrates der magnetischen Intensität ein Maximum erreicht. Der permanente Strom in der entgegengesetzten Richtung sei dann einer secundären Wirkung zuzuschreiben. Rowland meint, die Auflösung des Eisens eines Magnetpoles erzeuge offenbar weniger Arbeit, als wenn dieses Eisen nicht magneti-

1) Andrews, Proc. Roy. Soc. **42.** p. 459—469. 1887; **44.** p. 152.
2) Henry A. Rowland u. Louis Bell, Am. Journ. **36.** p. 46.

Digitized by Google

sirt wäre. G. O. Squier[1]), welcher auch die Beeinflussung der electromotorischen Kraft durch den Magnetismus untersucht hat, schliesst sich der Ansicht Rowland's und Bell's an, indem er eine bestimmte primäre Wirkung des Magnetismus annimmt, wodurch die magnetisirte Electrode zur Kathode werde. Durch Ansammlung von Eisensalzen um die inducirten Pole der Electrode finde alsdann eine Aenderung der Reaction statt, welche die Umkehrung des Stromes verursache. Squier untersucht die Abhängigkeit der Grösse der erzeugten electromotorischen Kraft von der Feldstärke und findet, dass die Curve, welche diese Beziehungen darstellt, bei einer Feldstärke von 10 000 Einheiten horizontal wird, wenn die Feldstärken als Abscissen aufgetragen werden. Salpetersäure bildete den Electrolyten. Die hierbei beobachtete maximale electromotorische Kraft betrug 0,036 Volt. Um bei Wasserstoff entwickelnden Electrolyten die störende Wirkung des Wasserstoffs theilweise zu hindern, verwendet Squier gelatinöse Lösungen.

Nichols und Franklin[2]) erhalten insofern abweichende Ergebnisse, als sie immer finden, dass die inducirten Pole sich anodisch verhalten. Die neutralen Stellen eines Magneten sind kathodisch gegen die inducirten Pole. Die von ihnen beobachteten Stromrichtungen erklären sie dadurch, dass sie annahmen, am inducirten Pol bilde sich Eisenoxydulsalz und an neutralen Stellen Oxydsalz. Die Erklärung der primären Stromrichtung und der Ströme, welche bei solchen Electrolyten beobachtet werden, welche Oxydulsalze liefern, wird von ihnen nicht versucht.

Von experimentellen Arbeiten ist schliesslich die Untersuchung von Hurmucescu noch zu erwähnen. Dieser Forscher beschränkt sich auf die Messung von electromotorischen Kräften, welche in Lösungen von verdünnter Essigsäure und Oxalsäure erhalten werden. Die beobachtete Stromrichtung innerhalb der Lösung geht von der nicht magnetisirten zur magnetisirten Electrode. Innerhalb der Feldstärken von 916 bis 7320 Einheiten wurden von ihm Kräfte gemessen, welche zwischen 0,002 und 0,014 Volt lagen. Hurmucescu erklärt

1) G. O. Squier, Am. Journ. **45.**

2) Nichols u. Franklin, Am. Journ. of Science **31, 34, 35**; Hurmucescu, Eclair. Electr. Nr. 6 u. 7. 1895.

Digitized by Google

Richtung und Grösse der Kräfte durch Hinweis auf die Theorie Duhem's.[1]) Dieser Forscher hatte im Jahre 1888 eine rein theoretische Behandlung der Frage unternommen und in eingehender Weise das Arbeitsäquivalent der durch die Magnetisirung hervorgerufenen Ströme auf Grund der Sätze der mechanischen Wärmetheorie abzuleiten gesucht. Der Gang seiner Ueberlegungen ist wie folgt. Eine electrochemische Reaction kann eine maximale Arbeit leisten, welche durch die Abnahme des thermodynamischen Potentials bestimmt ist. Berechnet man diese Abnahme einmal für den Fall, dass das betrachtete System magnetisirt ist, und dann für den Fall, dass dasselbe nicht unter dem Einfluss der Magnetisirung steht, so muss die Differenz der erhaltenen Beträge, welche bekanntlich den erzielten electromotorischen Kräften proportional sein müssen, dem Aequivalent der durch die Magnetisirung hervorgerufenen Aenderung der electromotorischen Kraft der Kette proportional sein. Duhem behandelt insbesondere den Fall, dass die Kette

$$Fe \mid FeSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$$

magnetisirt wird.

Zunächst setzt er voraus, dass die Stellen der magnetisirten Eisenelectrode, welche vom Electrolyten angegriffen werden, gleichförmig magnetisirt seien.

Bedeutet alsdann E_1 die electromotorische Kraft der Kette, wenn dieselbe nicht magnetisirt ist, und E den Werth der Kraft, wenn dieselbe sich in einem magnetischen Felde befindet, so berechnet Duhem[1]) für E den Werth:

$$E = E_1 - \frac{\lambda M^2}{2 \delta F}.$$

M bezeichnet die magnetische Intensität, d. h. das Moment der Volumeneinheit, F den Magnetisirungscoefficienten, λ das electrochemische Aequivalent des Eisens, δ das specifische Gewicht desselben.

Aus dieser Gleichung schliesst Duhem, dass, wenn eine magnetische Substanz die negative Electrode bildet, dann bei der Magnetisirung der Kette die electromotorische Kraft der-

1) Duhem, De l'aimantation par infl. Paris 1888. p. 118—124.

Digitized by Google

selben abnimmt. — In einer späteren Arbeit[1]) hat dann Duhem noch darauf hingewiesen, dass Concentrationsänderungen, welche die magnetische Lösung im Felde erfahre, zur Erklärung der beobachteten Wirkungen heranzuziehen seien. „Es schiene", so drückt Duhem sich aus, „dass die Thatsachen nicht ausschliesslich durch die von ihm entwickelten Ursachen erklärt werden dürften". — Was zunächst aus der hier gegebenen Uebersicht über die theoretischen Untersuchungen ersichtlich ist, ist das Bestreben, die bei der Erzeugung der Ströme verausgabte Energie als Arbeitsäquivalent der Magnetisirungsarbeit darzustellen.

Andrews und Nichols versuchen dagegen andere Erklärungen zu bringen, auf welche später näher einzugehen ist. — Bei den Ueberlegungen von Gross einerseits und von Duhem, Rowland, Squier und Bell andererseits fällt zunächst auf, dass sie in Bezug auf die theoretisch zu erwartende Stromrichtung zu entgegengesetzten Resultaten gelangen. Nach Gross ist die magnetisirte Electrode die Anode; nach Rowland und Duhem sowie denjenigen, welche sich den Ansichten der letzteren beiden anschliessen, die Kathode. Hingegen ergiebt die Beobachtung, dass die Richtung des permanenten Stromes nur von der Natur des verwendeten Electrolyten abhängt. Letzterer Umstand an sich lässt sich schwer mit der Ansicht in Einklang bringen, dass die durch Magnetisirung erzeugte Aenderung des electrochemischen Potentials die beobachteten Ströme hervorrufe. Offenbar würde eine solche Aenderung des Potentials nur in durchaus eindeutiger Weise die electromotorische Kraft einer Kette:

$$\mathrm{Fe} \mid \mathrm{FeSO_4} \mid \mathrm{CuSO_4} \mid \mathrm{Cu}$$

beeinflussen können.

Fände nämlich durch Magnetisirung eine Verringerung der Kraft der Kette statt, so müsste eine magnetisirte Eisenelectrode, welche sich in einem beliebigen Electrolyten einer nicht magnetisirten gegenüber befände, die Kathode sein. Die experimentell festgestellte Abhängigkeit der Stromrichtung von der Natur des Electrolyten weist bereits darauf hin, dass

1) P. Duhem, Sur les dissolutions d'un sel magn. Ann. de l'école n. sup. p. 318. 1890.

Digitized by Google

die theoretischen Erörterungen auf die angezogenen Versuche nicht anwendbar sind. Duhem beruft sich mit Unrecht auf die Experimente von Gross als Belege seiner theoretischen Schlussfolgerungen.

Gross beobachtete nämlich, dass im Gegensatze zur Duhem'schen Theorie die magnetisirte Electrode die Anode war bei solchen Electrolyten, welche die stärksten Kräfte erzeugten.

Wenn man in die Duhem'sche Gleichung numerische Werthe einsetzt, so liefert dieselbe sehr kleine Werthe. Nach seiner Rechnung müsste eine magnetisirte Eisenelectrode, welche sich in beliebigem Ferrosalze befindet, gegen eine nicht magnetisirte, eine electromotorische Potentialdifferenz von

$$E = \frac{M^2 \lambda}{2\,\delta\,F} = \frac{M H \lambda}{2\,\delta}$$

aufweisen. Darin bedeutet H die Feldstärke, d. h. das Feld, welches die äusseren Magnete erzeugen, plus dem vom magnetisirten Eisen hervorgerufenen. F ist definirt aus

$$M = FH.$$

Die Werthe von M und H entnehmen wir den Versuchsergebnissen von Taylor Jones. Seine Daten beziehen sich auf gutes weiches Eisen. Es ist für:

$$H = 1440\,,$$
$$M = 1745\,.$$

Und da

$$\lambda = 0{,}00029\,,$$
$$\delta = 7{,}8\,,$$

so ergiebt sich für die electromotorische Kraft:

$$E = \frac{0{,}00029 \times 1440 \times 1475}{7.8 \times 2 \times 10^7} = 0{,}0000046 \text{ Volt.}$$

Nun findet Hurmucescu (l. c.) bei einer magnetisirenden Kraft von 916 absoluten Einheiten eine electromotorische Kraft von 0,002 Volt. Also einen Werth, welcher 400 mal grösser ist, als der theoretische. — Es gibt noch einen anderen Umstand, welcher gegen die Annahme spricht, dass die Potentialdifferenzen, welche man zwischen magnetisirter und nicht magnetisirter Electrode gefunden hat, von einer Beeinflussung

Digitized by Google

des electrochemischen Potentials durch den Magnetismus herrühre. Wäre nämlich diese Annahme richtig, so müsste eine magnetisirte Eisenelectrode, welche in einem Electrolyten, der auf Eisen unter gewöhnlichen Umständen nicht einwirkt, einer nicht magnetisirten Eisenelectrode gegenübersteht, gegen letztere eine Potentialdifferenz aufweisen. Ein Versuch ergiebt, dass thatsächlich keine Potentialdifferenz besteht, die im entferntesten mit den angeführten zu vergleichen wäre. Als passendster Electrolyt erschien mir Ammoniumferrosulfat, weil bei diesem Salze, wenn es sorgfältig bereitet ist, die Gegenwart von Ferrisalzen ausgeschlossen ist. Bekanntlich oxydiren sich die einfachen Ferrosalze besonders in Lösung so schnell, dass bei der Berührung mit Eisen nothwendig eine Einwirkung stattfindet. Das Salz war von E. Merck bezogen; die Electroden bildeten Bündel von feinem weichem Eisendraht, welche vorher ausgeglüht waren, um so die Ursachen einer Ungleichheit möglichst zu vermeiden. Wurde das eine von den beiden Bündeln in der Lösung von Ammoniumeisensulfat zwischen die Polschuhe des Electromagneten gebracht, so konnte keine Potentialdifferenz durch ein Wiedemann'sches Galvanometer nachgewiesen werden, obwohl eine Kraft von 0,00001 Volt noch hätte beobachtet werden können. Die magnetische Feldstärke betrug rund 1200 Linien pro cm^2, welche durch Messung der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Schwefelkohlenstoff unter Verwendung von Natriumlicht ($4^0 30'$ auf eine Schicht von 4,9 cm Schwefelkohlenstoff) berechnet wurde. Sämmtliche hier beschriebenen Versuche wurden mit diesem Felde unternommen.

Zur Erklärung der mit anderen Electrolyten beobachteten Ströme lag es nun nahe, anzunehmen, dass die Beschaffenheit der an den beiden Electroden sich bildenden Eisensalze die Ursache der auftretenden Ströme sein müsste. Es musste das an der magnetisirten Electrode entstehende Eisensalz entweder in Bezug auf Concentration oder in Bezug auf chemische Constitution oder auch in beiden Eigenschaften sich von dem an der nicht magnetischen Electrode sich bildenden Salze unterscheiden. Man kann thatsächlich leicht mit blossem Auge eine Ansammlung von Eisensalzen um die in einem starken Magnetfelde inducirten Pole eines den Kraftlinien

Digitized by Google

entlang liegenden Eisenstäbchens, welches sich in Salpetersäure löst, beobachten.

Kugelförmige Hüllen einer dunklen Lösung umgeben die Pole. Diese Erscheinung ist natürlich als ein Festhalten der entstehenden Salze an den Stellen hoher magnetischer Intensität aufzufassen, und nicht als eine Concentrationsänderung, welche das Magnetfeld in einer vorher homogenen Lösung bewirkt.

Ohne irgend eine Hypothese einzuführen, wird der Vorgang dahin aufzufassen sein, dass unmittelbar am Eisen sich zunächst Ferrosalz bildet, welches an den Electroden festgehalten wird. Dieses Ferrosalz wird dann je nach der Entfernung vom metallischen Eisen mehr oder weniger rasch zu Ferrisalz oxydirt. Dieser Vorgang der Oxydation wird an neutralen Stellen des Eisenstäbchens rascher sich vollziehen und diese neutralen Stellen werden deshalb in Berührung mit einer Lösung sein, welche mehr Ferrisalz enthält, als die Lösung um die Pole, wo die Diffusion durch die magnetische Anziehung verhindert oder vielmehr verzögert wird.

Bei Verwendung von Ferrisalzen als Electrolyten anstatt der Salpetersäure müssen sich analoge Concentrationsverhältnisse einstellen. Unmittelbar an den Polen wird das durch Einwirkung von Ferrisalzen auf das Metall sich bildende Ferrosalz festgehalten, sodass hier eine Lösung vorherrschen muss, welche viel Ferrosalz und entsprechend wenig Ferrisalz enthält, während an den neutralen Stellen eine an Ferrisalz reichere und an Ferrosalz ärmere Lösung sich vorfindet.

Da es nun wohl bekannt ist, dass in einer Kette, welche gleichartige Electroden hat, welche von verschieden concentrirten Lösungen eines das Electrodenmetall enthaltenden Salzes umgeben sind, Ströme entstehen, deren electromotorische Kräfte der Grössenordnung nach mit dem durch Magnetisirung hervorgerufenen stimmen, so ist es von vornherein wahrscheinlich, dass die Ströme. deren Ursprung auf so mannichfaltige Weise interpretirt worden ist, einfache Concentrationsströme sind.

Th. Gross hat, wie wir gesehen haben, eine solche Möglichkeit erwogen. sie aber alsbald verworfen, weil die beobachtete Stromrichtung nicht mit der eines Concentrationsstromes, wie er ihn auffasste, stimmte. In einer Salpetersäurelösnng ist

Digitized by Google

unstreitig die Gesammteisenconcentration, wie dies schon der Augenschein lehrt, um die inducirten Pole eines magnetisirten Eisenstäbchens grösser, als an den neutralen Stellen; und käme es nur auf die Gesammtconcentration an, so müsste, wenn die durch Magnetisirung hervorgerufenen Ströme in ihrer Richtung von dieser Gesammtconcentration abhingen, der Strom von den neutralen Stellen innerhalb der Lösung zu den Polen gehen.

Von mir unternommene Experimente beweisen nun, dass die Gesammtconcentration der um zwei gleiche nicht magnetisirte Eisenelectroden befindlichen Lösungen für die Stromrichtung nicht ausschlaggebend ist. Vielmehr wird diese Richtung fast ausschliesslich von den Concentrationen der die Electroden umgebenden Ferrisalze bestimmt. In der Kette:

Fe | gesättigte Lösung von $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ + einige Tropfen $Fe_2(SO_4)_3$ | $\frac{1}{2}Fe_2(SO_4)_3$ + einige Tropfen $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ | Fe

$\longrightarrow$

ging der Strom innerhalb der Flüssigkeit von der gesättigten Ferrosalzlösung zur Ferrisalzlösung.

Die mittels der Compensationsmethode gemessene Kraft betrug 0,11 Volt. Stellte man eine magnetisirte Electrode aus weichem ausgeglühten Eisendraht in einer Ferrisulfatlösung, welche 6 Grammmolecüle im Liter enthielt, einer nicht magnetisirten gegenüber, so entstand ein Strom von einer Kraft von 0,068 Volt. Da diese Kraft ungewöhnlich gross war, wurden fünf Messungen mit anderen Electroden gemacht. Alle ergaben eine electromotorische Kraft von über 0,06 Volt. Die Kette:

Fe unmagnetisch | $5NHO_3$ | Fe magnetisch

ergab eine Kraft von 0,028 Volt.

Um mich davon zu überzeugen, dass ganz allgemein eine magnetisirte Electrode in Ferrisalzlösungen oder in solchen Lösungen, welche Ferrisalze liefern, gegen die nicht magnetisirte die Anode ist, habe ich die electromotorische Kraft einer Anzahl entsprechender Ketten gemessen. Einige von diesen Ketten wurden bereits qualitativ von Andrews (l. c.) untersucht. Die Feldstärke betrug 1200 Linien pro cm^2, Temp. 18^0 C.

Digitized by Google

Fe nicht magn.	$\frac{1}{2} FeCl_3$	Fe magn.	0,005 Volt
„	$K_2CrO_4 + HNO_3$	„	Schwankende Stromrichtung; grosse Kräfte
„	$KClO_3 + 2 HNO_3$	„	0,002 Volt
„	$KClO_3 + HCl$	„	0,0025 Volt
„	$HNO_3 + HCl$	„	Wechselnde Stromrichtung; nicht messbar
„	$\frac{1}{3} HNO_3 + \frac{1}{5} FeCl_3$	„	0,003 Volt, nach 10 Min. konst. 0,007 Volt

Die Stromrichtung war bei diesen Ketten, soweit sie überhaupt bestimmbar war, immer derart, dass die magnetisirte Electrode die Anode war.

Bei fast allen diesen Ketten macht sich ein Umstand geltend, welcher zuerst von Gross beobachtet wurde und welcher mir anfangs schwer erklärlich erschien; es ist dies die Thatsache, dass beim Schliessen des erregenden Stromes zuerst ein Strom entsteht, welcher die Richtung von der nicht magnetischen zur magnetischen Electrode innerhalb der Flüssigkeit nimmt. Diesen Strom bezeichnet Rowland als den primären, durch Magnetisirung hervorgerufenen Strom, während er den permanenten, in entgegengesetzter Richtung fliessenden Strom als secundären bezeichnet. Da die Magnetisirungsarbeit in keiner directen Beziehung zu den beobachteten Strömen steht und es andererseits nicht zulässig erscheint, die permanente Wirkung einer Kraft als secundär zu bezeichnen, wenn diese Kraft eine nicht unbedeutende Arbeitsleistung aufweist, so erschien mir eine andere Erklärung als sehr wünschenswerth. Zunächst lag es nahe, diese Ströme in eine Beziehung zum Vorgang der Magnetisirung, d. h. zum Vorgang der Erregung des Electromagneten, zu bringen. Von einer Inductionswirkung, welche durch Erregung des Electromagneten stattfände, rührte die primäre Wirkung nicht her, denn als die Polarität desselben geändert wurde, blieb die Richtung des primären Stromes der Kette ungeändert. Dagegen konnte ich feststellen, dass eine Erschütterung der einen von zwei sonst gleichen Eisenelectroden, welche sich in Ferrisalzen befinden, einen Strom hervorruft, welcher innerhalb der Lösung von der nicht erschütterten Electrode zur erschütterten geht. Durch Messungen habe ich mich davon überzeugt, welche Werthe die durch Störung der die eine von zwei

Digitized by Google

gleichartigen Electroden umgebenden Flüssigkeit erzeugten electromotorischen Kräfte erreichen können.

Hat man die Kette

$$Fe \mid F_2(SO_4)_3 \mid Fe,$$

so erzielt man durch continuirliches Rühren eine electromotorische Kraft von 0,012 Volt. Diese Kraft blieb 2 Minuten lang fast vollständig constant, und zwar war die Electrode, welche sich in der gerührten Flüssigkeit befand — zwei Bechergläser mit der Eisensalzlösung waren durch einen Heber miteinander verbunden — die Kathode. Bei der Erregung eines Electromagneten tritt nun immer eine Erschütterung ein, und zwar selbst dann, wenn man glaubt, das im Magnetfelde befindliche Eisenstäbchen, welches die Electrode bildet, durch starke Befestigung gegen eine etwaige Bewegung geschützt zu haben. Um dies zu beweisen, wurde folgender Versuch gemacht. Zwei gleichartige Kupferelectroden wurden in zwei mit mässig concentrirter Salpetersäure gefüllte und mit einem Heber verbundene Bechergläser gebracht. Die eine der beiden Electroden, an welcher ein vollständig mit Paraffin überzogenes Eisenstäbchen festgekittet war, wurde zwischen die Polschuhe des Electromagneten gebracht. Wurde letzterer erregt, so trat ein Strom auf, welcher innerhalb der Kette von der im Magnetfelde befindlichen Electrode ausging, und zwar entstand ein Strom, wenn auch von bedeutend geringerer Stärke, falls die im Felde angebrachte Electrode gut befestigt war. Da nun die Richtung der so erzeugten Ströme mit der Stromrichtung übereinstimmt, die beobachtet wird, wenn man die salpetersaure Lösung, welche die eine von zwei gleichartigen Kupferelectroden umgiebt, rührt, und da ferner ohne das angekittete Eisenstäbchen keine Ströme entstehen, so muss sich letzteres nothwendig durch die Erregung des Electromagneten bewegt haben, und wir sind zur Schlussfolgerung berechtigt, dass die von Rowland als primäre Wirkungen der Magnetisirung bezeichneten Erscheinungen nichts sind, als Erschütterungsströme.

Nachdem wir so die bei Verwendung von Ferrisalzen und allgemein von Ferrisalze liefernden Electrolyten auftretenden Ströme erklärt haben, müssen wir auf die von

Digitized by Google

Nichols und Franklin entwickelte Ansicht zurückkommen, gemäss welcher diese Erscheinungen auf eine Verschiedenartigkeit der an der magnetisirten und der nicht magnetisirten Electrode sich abspielenden chemischen Reactionen zurückführbar sind.

Franklin und Nichols führen zur Stütze ihrer Anschauung ein Experiment an, durch welches sie nachwiesen, dass die Kette:

$$\text{Eisen} \;\Big|\; \begin{matrix} H_2SO_4 \\ \text{verdünnt} \end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix} HNO_3 \\ \text{concentrirt} \end{matrix} \;\Big|\; \text{Kohle}$$

eine um 0,45 Volt höhere electromotorische Kraft habe, als die Kette:

$$\text{Eisen} \;\Big|\; \begin{matrix} HNO_3 \\ \text{concentrirt} \end{matrix} \;\Big|\; \text{Kohle}$$

Abgesehen davon, dass dieses Experiment in keiner Weise die bei Verwendung von Ferrisalzen hervorgerufenen Ströme erklärt, scheint mir die von ihnen untersuchte Kette nicht eine Analogie mit den Verhältnissen zu bieten, welche dann obwalten, wenn bei Verwendung von Salpetersäure eine von sonst gleichen Eisenelectroden sich im Magnetfelde befindet. Die von den beiden Forschern untersuchte Combination ist nichts als eine Oxydationskette. Um die Eisenelectrode, welche der im Magnetfelde angebrachten analog sein soll, befindet sich Schwefelsäure, während doch thatsächlich bei Verwendung von Salpetersäure Ferrinitrat, Ferronitrat und Salpetersäure zugegen sein müssen, und zwar sind diese Reagentien ebenfalls an der nicht magnetischen vorhanden, sodass die Ströme nur durch die an den beiden Electroden anwesenden Mengenverhältnisse erklärt werden können, nicht aber durch eine Verschiedenartigkeit der Reaction.

Nunmehr wollen wir zu einer Untersuchung der Ketten übergehen, welche einen Ferrosalz liefernden Electrolyten enthalten und in denen eine magnetisirte einer nicht magnetisirten Electrode gegenübersteht.

Wie wir gesehen haben, ist das allgemeine Ergebniss der von mehreren Forschern untersuchten Ketten dieser Art, dass die electromotorischen Kräfte bedeutend kleiner als bei Ferrisalzen sind und dass ferner der electrische Strom innerhalb der Lösung von der nicht magnetisirten zur magnetisirten

Digitized by Google

Electrode geht; also umgekehrt wie bei den vorher erörterten Ketten. Offenbar kann die Ursache der Stromerzeugung hier nicht wesentlich anders sein. Da aber nur Ferrosalze erzeugt werden, so wird die Stromrichtung eindeutig durch die Gesammtconcentration der Eisensalze um die beiden Electroden bestimmt.

Bekanntlich gehen solche Ströme von der Electrode der concentrirten Lösung zur verdünnten im äusseren Stromkreise. Verwendet man Wasserstoff entwickelnde Säuren als Electrolyte, so stört offenbar die beständige Gasentwickelung den Vorgang der Ansammlung von Eisensalz an der Electrode, und die Folge ist, dass die hervorgerufenen Ströme sehr schwach sind. So lieferte die Kette

$$\text{Fe magn.} \mid \tfrac{1}{10} H_2SO_4 \mid \text{Fe nicht magn.}$$

eine electromotorische Kraft von 0,0008—0,001 Volt. Meine Bemühungen, die störende Wirkung der Gasentwickelung zu neutralisiren, blieben erfolglos. Doch sind wir nicht auf die Verwendung von Wasserstoff entwickelnden Säuren allein angewiesen, wenn es sich darum handelt, die Stromrichtung zu constatiren, welche auftritt, wenn Electrolyte verwendet werden, durch deren Reaction mit den Electroden Ferrosalze entstehen. Wählt man nämlich Kupfervitriol als Electrolyten, so reagirt dieses auf das Eisen unter Bildung von Ferrosulfat und unter gleichzeitiger Kupferabscheidung. Wie Remsen zuerst constatirt hat, wirkt Kupfervitriol auf ein magnetisirtes Eisenstäbchen in der Weise, dass an Stellen inducirter Polarität kaum ein Kupferniederschlag entsteht, d. h. die Stellen höchster Intensität der Magnetisirung sind anscheinend gegen Angriffe geschützt, ein Umstand, welcher, wie wir gezeigt haben, auf die höhere Concentration der dort befindlichen Eisensalzlösung zurückzuführen ist.

Berücksichtigen wir nicht die Ungleichheit, welche sich zwischen einer magnetisirten und einer nicht magnetisirten Electrode bei Verwendung von Kupfervitriollösung als Electrolyten dadurch hervorgerufen wird, dass die magnetisirte Electrode einen geringeren Ueberzug von Kupfer besitzt, so müssen wir einen Strom erwarten, welcher innerhalb der Lösung von der nicht magnetisirten zur magnetisirten Electrode

Digitized by Google

geht. Andererseits habe ich mich durch das Experiment davon überzeugt, dass — wie dies auch von vornherein zu erwarten war — zwischen einer mit einem geringen Kupferanflug bedeckten Eisenelectrode und einer nicht bedeckten eine Potentialdifferenz besteht, welche mit zunehmender Dicke des Kupfers sehr rapid zu hohen Werthen aufsteigt. Diese Potentialdifferenz ist aber der durch Concentrationsunterschiede an magnetisirter und nicht magnetisirter Eisenelectrode verursachten entgegengesetzt. Wenn also die Kette:

$$\text{Fe magn.} \mid \tfrac{1}{10}\,CuSO_4 \mid \text{Fe nicht magn.}$$

eine Kraft von 0,014 Volt entwickelt, wobei die magnetisirte Electrode die Kathode war, so ist dies ein Beweis von der Stärke der bei Anwendung von Ferrosalze liefernden Electrolyten erzeugten Kräfte. — Natürlich hat die Messung der Kraft der obigen Kette nur qualitativen Werth.

Nachdem die Untersuchung der Ursachen der durch Magnetisirung einer Kette erzeugten electromotorischen Kräfte ergeben hatte, dass dieselben durch Concentrationsunterschiede der die Electroden umgebenden Lösungen hervorgerufen werden, wurde die Frage von Wichtigkeit, ob die Anziehung, welche ein Magnetpol, dessen chemische Wirkung auf den Electrolyten ausgeschlossen ist, auf diesen letzteren ausübt, solche Concentrationen erzeugen kann, dass er gegen dieselbe nicht magnetisirte Substanz eine messbare Potentialdifferenz entwickelt.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde ein 0,33 cm dickes und 2,8 cm langes, oben zugespitztes Eisenstäbchen vergoldet, und zwar berechnete ich die Dicke des Goldüberzuges, welcher galvanisch hergestellt war, zu 0,025 mm. Stellte man dieses Stäbchen in eine Ferrisulfatlösung, welche zwei Grammmolecüle im Liter enthielt, einer Electrode von reinem Golde gegenüber, so liess sich nach Abzug der auf eine geringe physikalische Ungleichheit des Goldes zurückführbaren Potentialdifferenz keine electromotorische Kraft, die über 0,0001 Volt betragen hätte, nachweisen.

Fassen wir das Ergebniss der Untersuchungen zusammen, so dürfen wir folgende Punkte als klargestellt betrachten:

Digitized by Google

1. In neutralen Ferrosalzen entsteht durch Magnetisirung der einen von zwei sonst gleichen Eisenelectroden keine electromotorische Kraft, welche 0,00001 Volt erreichte. Es können also die von Gross u. A. beobachteten Ströme nicht auf die Aenderung des electrochemischen Potentials des magnetisirten Eisens zurückgeführt werden.

2. Die durch Magnetisirung einer Kette, welche magnetische Substanzen als Electroden enthält, erzeugten Kräfte sind durch Concentrationsänderungen zu erklären, welche die magnetisirte Electrode bei ihrer Auflösung erzeugt.

3. Die Richtung der durch die Magnetisirung einer Kette hervorgerufenen Ströme hängt bei Gegenwart von Ferrisalzen fast ausschliesslich von der Concentration der letzteren an den beiden Electroden ab.

4. Sind nur Ferrosalze zugegen, so ist die Richtung der durch Magnetisirung erzeugten Ströme von der Gesammtconcentration der Eisensalze abhängig.

5. Die von Rowland als primär bezeichneten Ströme sind Erschütterungsströme.

Zum Schlusse erfülle ich die mir angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. F. Braun für seine mir bei der Ausführung vorliegender Untersuchung zu Theil gewordene Unterstützung aufs wärmste zu danken.

Strassburg i. E., Physik. Inst., April 1896.

Digitized by Google

10. *Ueber die Messung von Flammentemperaturen durch Thermoelemente, insbesondere über die Temperaturen im Bunsen'schen Blaubrenner; von W. J. Waggener.*

(Im Auszuge mitgetheilt in der Sitzung der Physikal. Gesellsch. zu Berlin am 15. November 1895.)

(Hierzu Taf. III Fig. 1—19.)

---

§ 1. Flammentemperaturen hat man durch Thermoelemente zu messen versucht, deren eine Löthstelle man an die Stelle brachte, deren Temperatur zu messen war. Nach dieser Methode fanden als höchste Temperatur in der Flamme des Bunsen'schen Blaubrenners

Rossetti[1]) 1877 mit einem 0,3 mm dicken Thermoelement aus Platin-Eisen 1360°;

Rogers[2]) 1892 mit einem Thermoelement aus Platin und Platin-Iridium 1230°;

McCrae[3]) 1895 mit einem 0,2 mm dicken Thermoelement nach Le Chatelier aus Platin-Platinrhodium 1725°.

Dass die beiden erstgenannten Angaben zu niedrig sind, wird schon durch die Bemerkung von Bunsen[4]), dass ein dünner Platindraht im heissesten Theil des Bunsen'schen Blaubrenners bis zu strahlender Weissgluth erhitzt wird, sehr wahrscheinlich gemacht.

Die geringe Uebereinstimmung der angeführten Ergebnisse liess eine nähere Untersuchung der Methode wünschenswerth erscheinen, eine Arbeit, welche ich im hiesigen Institut auf Vorschlag des Hrn. Prof. Warburg unternommen habe.

§ 2. Ich benutzte Thermoelemente nach Le Chatelier[5]), welche aus Platin und einer Platinrhodiumlegirung (90 Proc. Platin, 10 Proc. Rhodium) bestehen. Die Elemente wurden

---

1) Rossetti, Atti Inst. Ven. (5) **3.** p. 809 und **4.** p. 279. 1877.

2) Rogers, Am. Journ. of science **43,** p. 301. 1892.

3) McCrae, Wied. Ann. **55.** p. 15. 1895.

4) R. Bunsen, Flammenreactionen. 2. Aufl. Heidelberg 1886. p. 7.

5) Le Chatelier, Journ. de phys. (2) **6.** p. 26. 1887.

Digitized by Google

geaicht, indem sie mit einem solchen Element verglichen wurden, für welches die Hrn. Holborn und Wien[1]) in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt den Zusammenhang zwischen der durch ein Luftthermometer gemessenen Temperatur der heissen Löthstelle und der electromotorischen Kraft bestimmt hatten, wenn die andere Löthstelle auf der Temperatur des schmelzenden Eises gehalten wurde. Die Bestimmungen von Holborn und Wien gehen bis auf 1500°. Da auch höhere Temperaturen (bis über 1700°) zu messen waren, so musste für diese eine Extrapolation vorgenommen werden. Die Temperaturangaben über 1500° sind also zweifelhaft. Die electromotorischen Kräfte der Elemente wurden mittels eines Voltmeters mit directer Ablesung, von der Form, wie sie Holborn und Wien zur Anwendung bei solchen Elementen empfohlen haben, gemessen. Es war nach Art der d'Arsonval'schen Galvanometer construirt und besass ein Messbereich von 0—0,015 Volt. Der kleinste Scalentheil, von welchem noch leicht die Zehntel geschätzt werden konnten, entsprach 100 Mikrovolt. Der Widerstand des Instrumentes betrug 295,4 Ohm. Im Verlauf der Untersuchung wurde das Voltmeter mehrfach geaicht und seine Angaben den Fehlern entsprechend corrigirt. Bei meinen Versuchen hatten die kalten Löthstellen Zimmertemperatur. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich also auf die Zimmertemperatur (20°) als Nullpunkt.[2])

Für die Messungen in der Flamme wurden die Contactstellen der Thermoelemente durch leichtes Zusammendrehen der beiden Drahtenden hergestellt. Diese an und für sich lockere Verbindung wird eine sehr innige, wenn man die Contactstelle in der Flamme bis zur Weissgluth erhitzt und vor dem Erkalten durch Ansetzen der Zange zusammenpresst. Bei den beiden geringsten Drahtdicken wurde indessen die Zange nicht angewendet, da es vollkommen ausreichend war,

---

1) L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. **47.** p. 107. 1892.

2) Bei den in den Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft vom 15. Nov. 1895 gemachten Angaben bin ich von der Voraussetzung ausgegangen, dass die von Hrn. Waggener hier hinterlassenen Temperaturangaben schon auf den Eispunkt reducirt seien. Die dort angegebenen Temperaturen sind also um ungefähr 20° zu tief. Warburg.

Digitized by Google

die vorher zusammengedrehten Drahtenden in den heissesten Theil der Flamme zu bringen und gleichzeitig einen leichten Zug auf die Verbindungsstelle auszuüben, um dauernd guten Contact zu erhalten.

Zur Aichung der Thermoelemente bediente ich mich mehrerer Methoden.

1. Drei von den Elementen wurden in dem Temperaturbereich von 300—1000° mit dem Normalelement in folgender Weise verglichen. Auf der Oberfläche eines cylindrischen Porzellanstabes mit halbkugelförmig abgerundetem Ende waren vier gleichweit voneinander abstehende Längsrinnen angebracht, welche zur Aufnahme für die Drähte der beiden zu vergleichenden Thermoelemente dienten. Die Löthstellen der beiden Thermoelemente befanden sich in unmittelbarer Nähe voneinander und zwar in der Mitte der halbkugelförmigen oberen Endfläche, wo sich die Drähte der beiden Elemente senkrecht kreuzten. Der Stab mit den Drähten wurde dann in eine Porzellanröhre eingesetzt, welche denselben eng umhüllte und an dem Ende, an welchem die Contactstellen lagen, geschlossen war. Fig. 1 A zeigt einen Querschnitt durch Stab, Drähte und umgebendes Rohr; in Fig. 1 B ist das obere halbkugelförmige Ende des Porzellanstabes und die Lage der Contactstellen perspectivisch dargestellt. Das Ganze wurde von unten in einen kleinen Gasofen mit Ringbrenner eingesetzt, und zwar so, dass sich das geschlossene Ende der Röhre mit den Contactstellen im obersten Theil des vertical stehenden Heizrohres befand. Die Pole der beiden Thermoelemente wurden abwechselnd mit dem Voltmeter durch eine Quecksilberwippe verbunden und die Ablesungen in rascher Aufeinanderfolge gemacht und häufig wiederholt, um die Schwankungen der Temperatur zu eliminiren. Es gelang schliesslich, während der Dauer einer Beobachtungsreihe die Temperatur merklich constant zu halten.

Ein Nachtheil dieser Methode besteht darin, dass die der Erhitzung ausgesetzten Drahtstücke der Thermoelemente eine beträchtliche Länge (15—20 cm) besitzen und dass der Einfluss der nicht genau bekannten Widerstandsvermehrung, welche bei Messungen mit dem Voltmeter zu berücksichtigen ist, insbesondere bei Anwendung dünner Drähte zu merklichen

Digitized by Google

Fehlern Veranlassung geben kann. Es wurden daher Vergleichsmessungen nach einer anderen Methode vorgenommen, bei welcher sich die Erwärmung der Drähte nur auf wenige Centimeter erstreckte und welche noch ausserdem vor der soeben beschriebenen den Vorzug hatte, dass man zu viel höheren Temperaturen gelangen konnte.

2. Die vier Drähte der beiden Elemente wurden durch vier enge, dünne, fest miteinander verbundene Porzellanröhren gezogen und am Ende dieser Röhren zu einer einzigen Contactstelle miteinander vereinigt, welche um einige Millimeter aus den Rohrenden herausragte. Ueber diesen Theil wurde zur Bedeckung der Contactstelle anstatt der vorher benutzten Porzellanröhre eine Kapsel aus Platinblech gestülpt, welche die herausragenden Enden der vier Drähte und einen Theil der Porzellanröhrchen dicht umschloss. Die gemeinsame Contactstelle der Thermoelemente berührte hierbei die innere Oberfläche der Platinkapsel bei L (Fig. 2). Die Elemente wurden wie vorher mit dem Voltmeter verbunden und das Röhrensystem in eine geneigte Lage gebracht (etwa 50° zur Verticalen), während man die Kapsel mit Hülfe des Bunsen'schen Brenners oder eines Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses, dessen Flamme senkrecht auf die Endfläche der Kapsel gerichtet wurde, erwärmte. Das Zusammenschmelzen der beiden Contactstellen zu einer einzigen war nach der von Holborn und Wien beschriebenen Methode vorgenommen worden. Dass dieses Verfahren richtige Resultate liefert, ergiebt sich bei einer Vergleichung zweier Aichungen desselben Thermoelements nach dieser und der zuvor beschriebenen Methode, welche, soweit die letztere sich erstreckt, sehr nahe miteinander übereinstimmen. Ersetzte man die Platinkapsel durch ein dünnes Porzellanrohr, so ergaben die Aichungen die gleichen Resultate wie zuvor.

3. Eine Probe auf die Zuverlässigkeit der beiden benutzten Methoden, insbesondere auf die Unabhängigkeit ihrer Resultate von der Drahtdicke, wurde ferner in folgender Weise angestellt: Die drei Elemente mit den Drahtdicken 0,2 mm, 0,1 mm und 0,05 mm wurden, jedes mit jedem, nach beiden Methoden miteinander verglichen. Aus je zwei Versuchsreihen lässt sich dann eine dritte berechnen, und es ergab sich, dass die so

Digitized by Google

berechneten und die beobachteten Werthe stets in guter Uebereinstimmung waren.

Die den Resultaten sämmtlicher Aichungen entsprechenden Curven sind in Fig. 3 gegeben. Man darf annehmen, dass für Element IV (Drahtdicke 0,05 mm) bei 24 000 Mikrovolt der Fehler der Temperaturangabe, das Normalelement als richtig angenommen, $\pm 25^0$ nicht überschreitet.

§ 3. Die Messungen beziehen sich auf die Flamme des Bunsen'schen Blaubrenners, in welcher wir nach Bunsen den dunkeln Kegel und den Flammenmantel, weiter den äusseren (violetten) und inneren (blauen) Mantelsaum unterscheiden. Fig. 4 zeigt einen Verticalschnitt der Flamme durch ihre Symmetrieebene in $^2/_3$ natürlicher Grösse.

Zur Erzeugung der Bunsen'schen Flamme diente ein einfacher Brenner der gewöhnlichen Form, dessen Speiserohr 1 cm Durchmesser hatte. Die Höhe der Flamme war, wie bei allen frei brennenden Flammen, kleinen Schwankungen unterworfen, lag aber stets zwischen 12 und 13 cm. Um seitliche Schwankungen der Flamme während der Messungen thunlichst zu vermeiden, war dieselbe von einem Gehäuse aus Holz umschlossen, welches 50 cm hoch war und eine Grundfläche von 25 × 25 cm besass. In der Vorderwand war eine Glasscheibe eingesetzt, welche die Beobachtung der Flamme von aussen gestattete. Die Luft strömte frei in verticaler Richtung durch das Gehäuse, und zwar waren zu diesem Zweck weite Oeffnungen im Boden und Deckel desselben angebracht. Der Gasdruck wurde bei allen Versuchen durch Regulirung mit Hülfe eines Hahnes constant gehalten. Als Kriterium diente hierbei die Höhe des inneren dunkeln Kegels der Flamme, welche mit Hülfe zweier an der Vorder- bez. Rückwand des Kastens angebrachter Marken leicht und genau zu controlliren war.

Die Verschiebung des Thermoelementes in horizontaler und verticaler Richtung geschah mit Hülfe zweier, mit Millimetertheilung versehener Schienen, welche in Führungen liefen. So konnte man die Contactstelle des Thermoelementes auf sämmtliche Punkte einer Verticalebene einstellen, die zugleich eine Symmetrieebene der Flamme war. Die Thermoelemente wurden entweder durch eine hölzerne Fassung gehalten oder

Digitized by Google

durch Streifen von Asbestpappe, welche an der verticalen Schiene befestigt waren.

§ 4. *Formen des Thermoelementes.* Wie aus dem Folgenden (§ 7) hervorgeht, werden die Angaben des in die Flamme gebrachten Thermoelementes durch die Wärmeleitung der Drähte beeinflusst. Ich wandte daher die Elemente in verschiedenen Formen an, bei welchen der Einfluss der Wärmeleitung in sehr verschiedenem Maasse sich geltend macht. Alle diese Formen haben das Gemeinsame, dass sie in Beziehung auf die Verticalebene, welche durch die Contactstelle des Thermoelementes und die Flammenaxe gelegt werden kann, vollkommen symmetrisch angeordnet sind. In den folgenden Figuren (Fig. 5—9) stellen die beiden concentrischen Kreise einen Horizontalschnitt durch den unteren Theil der Flamme dar. Der äussere Kreis bedeutet darin den äusseren, der innere den inneren Mantelsaum. Die Linie AB ist die Horizontalprojection der durch die Contactstelle L gehenden Symmetrieebene der Flamme; LP und LR die beiden Drähte des Thermoelementes. Bei den endgültigen Versuchen gelangten folgende Formen des Thermoelementes zur Anwendung.

a) *Geradlinige Form.* In der Flamme bilden die beiden Drähte eine gerade Linie senkrecht zur Symmetrieebene (vgl. Fig. 5). Dies ist die Form, mit welcher der grösste Theil der Messungen ausgeführt wurde.

b) *V-Form.* Die Drähte haben, wie Fig. 6 zeigt, die Form eines lateinischen V, dessen Spitze durch die Contactstelle gebildet wird.

c) *Parallel-geradlinige Form.* Die Drähte des Thermoelementes laufen parallel und sind in geringem Abstand voneinander angeordnet (vgl. Fig. 7).

d) *Halbkreisförmige Form.* Der Theil der Drähte, welcher in der Flamme liegt, bildet einen mit dem Schnitt durch den Flammenmantel concentrischen Halbkreis. Für Messungen in verschiedenen Tiefen der Flamme musste diese Form in verschiedenen Radien hergestellt werden (Fig. 8).

e) *Kreisförmig spiralige Form.* Der im Innern der Flamme liegende Theil der Drähte ist in Form einer cylindrischen Schraubenlinie von anderthalb Windungen gebogen, deren Axe mit der Mittellinie der Flamme zusammenfällt. Auch hierbei

Digitized by Google

ist es nöthig, die Krümmungsradien entsprechend der Tiefe des zu beobachtenden Flammenpunktes zu wählen. Die Drähte liegen einander so nahe, als dies möglich ist, ohne dass die Gefahr einer Berührung vorliegt.

Die vierte und fünfte Form (*d* und *e*) sind nicht ganz leicht auszuführen und erleiden bei jeder Erhitzung in der Flamme eine Formänderung. Sie wurden mir von Hrn. Prof. Rubens vorgeschlagen und haben wesentlich zur Beantwortung der gestellten Frage beigetragen.

§ 5. *Flammenleitung und electromotorische Kraft der Flamme sind von keinem merklichen Einfluss auf die Resultate.*

Versuche über einen etwaigen störenden Einfluss der Flammenleitung wurden in verschiedener Weise angestellt.

1. Mit Hülfe des 0,1 mm dicken Thermoelementes wurden nacheinander zwei Versuchsreihen ausgeführt, bei welchen sich ein beträchtlicher Theil der beiden Drähte innerhalb der Flamme befand. Die Versuchsreihen unterschieden sich jedoch dadurch, dass bei der ersten das Element in der Form *b* (**V**-Form), bei der zweiten in der Form *c* (parallel geradlinigen Form) angewendet wurde und zwar waren im letzteren Falle die Drähte einander absichtlich möglichst nahe gebracht. Es ergab sich, dass die beobachteten electromotorischen Kräfte in der zweiten Versuchsreihe nicht merklich kleiner waren als die correspondirenden Werthe der ersten Reihe, ein Zeichen dafür, dass der Einfluss der Flammenleitung nur gering sein kann.

2. Ein Draht des Thermoelementes wurde durchschnitten und die beiden hierdurch entstandenen freien Enden innerhalb einer zweiten Flamme einander sehr nahe gebracht, während die erste Flamme dazu diente, die Contactstelle zu erwärmen (vgl. Fig. 10). Selbst wenn man die beiden freien Enden auf einer mehrere Centimeter betragenden Strecke innerhalb der Flamme fast bis zur Berührung brachte, war es nicht möglich, in dem eingeschalteten Voltmeter merkliche Ausschläge zu erhalten.

3. Während die Contactstelle, wie in dem oben besprochenen Fall, durch eine Flamme erhitzt wurde, schaltete man zwei ziemlich dicke Platindrähte in den Stromkreis ein, von denen jeder mit einem Poldraht des Thermoelementes in Verbindung stand. Diese beiden Platindrähte wurden parallel

Digitized by Google

aufgespannt und einander so nahe als möglich gebracht, während man sie durch eine zweite Flamme erhitzte. Es zeigte sich, dass hierdurch die Ausschläge des eingeschalteten Voltmeters nicht abnahmen, was bei einem merklichen Hervortreten der Flammenleitung hätte der Fall sein müssen.

Mit der gleichen Versuchsanordnung konnte ferner der Nachweis geführt werden, dass die Potentialdifferenzen, welche in den verschiedenen Theilen der Flamme vorhanden sind, keinen Einfluss auf die Angaben des Voltmeters ausüben können. Die beiden dicken Drähte wurden zu diesem Zweck in verschiedene Theile der Flamme gebracht, bald einander genähert, bald voneinander entfernt und ihre Form durch Verbiegen in der mannigfachsten Weise variirt. Ein hiervon herrührender messbarer Effect konnte indessen nicht beobachtet werden. Das gleiche negative Resultat lieferte ferner ein Versuch, bei welchem zwei Platindrähte, die mit den Klemmschrauben des Voltmeters in Verbindung standen, als Sonden in verschiedene Theile der Flamme eingeführt wurden. Auch hier waren keine Ausschläge wahrzunehmen.

§ 6. Die Löthstelle eines Thermoelementes wird wegen Strahlung und Leitung nicht die Temperatur des sie umspülenden Theils der Flamme annehmen und zwar unter Umständen eine tiefere, unter Umständen eine höhere. Die Temperaturdifferenz zwischen Flamme und Löthstelle wird aber um so kleiner werden, je dünnere Drähte benutzt werden; auch deshalb sollten möglichst dünne Drähte gewählt werden, weil alsdann die grösste Annäherung an die Bedingung stattfindet, dass im Bereich der Löthstelle die Flammentemperatur sich nicht merklich ändert. Aber auch bei Anwendung unendlich dünner Drähte kann man aus der beobachteten electromotorischen Kraft auf Grund vorhergegangener Aichung einen Schluss auf die Flammentemperatur nur unter der Voraussetzung ziehen, dass die thermoelectrischen Eigenschaften des Elementes in der Flamme nicht verändert werden. Eine solche Veränderung findet nun in der That statt, wie die folgenden Versuche zeigen.

Die Contactstelle eines Elementes wurde während langer Zeit der Erhitzung durch einen bestimmten Theil der Flamme ausgesetzt. Es wurde hierbei ein beträchtliches Anwachsen

Digitized by Google

der electromotorischen Kraft mit der Zeit, insbesondere bei den dünneren Drähten, regelmässig constatirt, wenn das Element in Bezug auf die Flamme symmetrisch angeordnet war. Jedoch zeigten sich bedeutende Unregelmässigkeiten, sobald diese Symmetrie im Geringsten gestört wurde. Das Element zeigte dann bald grössere, bald geringere electromotorische Kraft als man sie bei vollkommen symmetrischer Stellung des Elementes erhielt. Wie gross der Einfluss dieser Wirkungen sein kann, geht aus dem Umstand hervor, dass das Thermoelement negative Ausschläge ergab, wenn sich seine Löthstelle an bestimmten Stellen des dunkelen, inneren Kegels befand.

Hierauf wurde die Einwirkung der Flamme auf jeden der beiden das Thermoelement bildenden Drähte getrennt untersucht.

Ein einfacher Draht aus Platin-Rhodium, 0,1 mm dick, wurde in horizontaler Lage geradlinig ausgespannt und zwar derart, dass etwa 1,5 cm seiner Länge durch die Flamme hindurchgingen. Seine Enden wurden mit den Klemmschrauben des Voltmeters verbunden. In Fig. 11 ist diese Versuchsanordnung schematisch dargestellt. BC bedeutet die Drahtstrecke, welche sich innerhalb der Flamme befindet und bis zur Weissgluth erhitzt ist. Nachdem der Draht in dieser Weise 10 Stunden lang der Wirkung des Brenners ausgesetzt worden war, wurde dieser zu wiederholten Malen entfernt und eine sehr kleine, nicht leuchtende Stichflamme, deren Durchmesser weniger als 2 mm betrug, millimeterweise von f nach g und zurück bewegt, wobei in jeder Stellung der Stichflamme die Ausschläge des Voltmeters notirt wurden. Es stellte sich hierbei heraus, dass der Draht nunmehr thermoelectrische Eigenschaften angenommen hatte, und zwar wuchsen die beobachteten electromotorischen Kräfte mit der Dauer der vorausgehenden Einwirkung des Bunsenbrenners. Die hervorgebrachten Veränderungen waren, wie man dies erwarten konnte, symmetrisch in Beziehung auf Punkt a, welcher die Mitte der erhitzten Drahtstrecke bildete. Die unter dem Einfluss der dauernden Erwärmung entstandenen thermoelectrischen Eigenschaften lassen sich in folgender Weise beschreiben:

1. Befand sich die Stichflamme an den Punkten a, e, d,

Digitized by Google

f und *g* oder an irgend einem Punkt ausserhalb der Strecke *fg*, so war die electromotorische Kraft = 0.

2. Erwärmung des Drahtes zwischen *e* und *f* bewirkte das Auftreten einer electromotorischen Kraft und eines Stromes in der Richtung von *B* nach *C*.

3. Erwärmung des Drahtes zwischen *a* und *e* ergab einen Strom in der Richtung von *C* nach *B*.

4. Erwärmung des Drahtes zwischen *a* und *d* lieferte einen Strom in der Richtung von *B* nach *C*.

5. Erwärmung des Drahtes zwischen *d* und *g* lieferte einen Strom in der Richtung von *C* nach *B*.

Fig. 12 giebt eine graphische Darstellung dieser Versuchsergebnisse. Die jeweiligen Lagen der Stichflamme sind als Abscissen, die beobachteten electromotorischen Kräfte als Ordinaten aufgetragen.

Aehnliche Versuche, an einem Platinrhodiumdraht von 0,05 mm Dicke angestellt, ergaben nach $6^1/_2$stündiger Erhitzung bereits nahezu die gleichen Werthe.

Die Vergleichung dieser Versuchsergebnisse mit dem Verlauf der Temperatur in der Flamme des Bunsen'schen Brenners (§ 7) lässt erkennen, dass *der Strom immer von der im Brenner stärker zu der weniger stark erhitzten Stelle durch die Stichflamme geht.*

Fig. 13 liefert ein Bild für eine analoge Versuchsreihe, welche an einem 0,1 mm dicken Platindraht nach vorausgehender zehnstündiger Erwärmung beobachtet wurde. Die Wirkungen sind, wie man erkennt, qualitativ dieselben, wie bei dem Pt-Rhodiumdraht, aber erheblich kleiner, als bei diesem. Eine weitere Steigerung der Erwärmungsdauer, welche der Untersuchung mittels der Stichflamme vorausging, lieferte nur wenig höhere electromotorische Kräfte, sodass die beobachteten Effecte angenähert als die Maximalwirkungen gelten können.

Nach diesen Versuchen beruht die Veränderung, welche die electromotorische Kraft des Thermoelementes durch längeres Verweilen in der Flamme erfährt, hauptsächlich auf einer Veränderung des Platinrhodiumdrahtes, und zwar zum Theil jedenfalls darauf, dass der Draht an verschiedenen Stellen in verschiedener Weise verändert wird.

Digitized by Google

Ein Platin-Platinrhodiumelement von 0,05 mm Dicke zeigte gleich, nachdem es in der beschriebenen Weise in die Flamme gebracht war, eine um 4240 Mikrovolt kleinere electromotorische Kraft, als nach längerem Verweilen in der Flamme, was einem scheinbaren Temperaturunterschied von ungefähr 400° entspricht.

Die Veränderung, welche die electromotorische Kraft des Thermoelementes in der Flamme erfährt, kann also zu erheblichen Fehlern Veranlassung geben. Versuche, diesen Fehler dadurch zu verhüten, dass man die Drähte mit einem Ueberzug von Porzellanmasse oder essigsaurer Thonerde versah, blieben erfolglos. Dagegen konnte die besprochene Fehlerquelle genügend dadurch vermieden werden, dass das Element nur während der zur Messung nöthigen Zeit in der Flamme belassen wurde; in der That ergab dann die Aichung vor und nach dem Versuch dasselbe Resultat.

§ 7. Um über den bereits mehrfach hervorgehobenen Einfluss der Wärmeleitung in den Drähten auf die Angaben der Thermoelemente ein Urtheil zu gewinnen, machte ich Versuche mit Elementen von verschiedener Drahtdicke. Ich brauchte Drahtdicken von 0,5, 0,2, 0,1, 0,05 mm, welche im Folgenden kurz durch I, II, III, IV bezeichnet werden sollen.

1. Es wurden die Temperaturen gemessen, welche die Löthstellen von Elementen I, II, III im äusseren Flammenmantel annehmen. Sämmtliche Elemente wurden in den Formen *a* (geradlinige), *d* (halbkreisförmige) und *e* (kreisförmig spiralige) angewandt (§ 4), und zwar bei *d* und *e* so, dass alle Punkte der Kreislinie möglichst homologe Flammenpunkte trafen. Augenscheinlich ist in den Formen *d* und *e* die Wirkung der Wärmeleitung sehr herabgemindert. Die Versuche ergaben nun, dass bei den Elementen III aus den dünnsten Drähten die drei verschiedenen Formen nahezu die gleichen Temperaturen der Löthstelle zeigten, während bei den Elementen II und noch mehr bei den Elementen I die Temperatur der Löthstelle für den Fall der Kreisform erheblich höher, als für den Fall der geradlinigen Form war. Ferner gab Element II in den Formen *d* und *e* dieselbe Temperatur der Löthstelle, wie Element III in der Form *a*. Auch mit dem Element I liess sich nahezu dieselbe Tem-

Digitized by Google

peratur der Löthstelle erzielen, wenn den $1^1/_2$ Windungen der Form *e* noch eine weitere Windung hinzugefügt wurde.

2. Die Löthstellen geradliniger Elemente I, II, III wurden in 27 mm Höhe über der Flammenbasis quer durch die Flamme geführt, und es wurde jedesmal die Temperatur der Löthstelle in verschiedenen Abständen von der Flammenaxe gemessen, wobei die Messungen noch 2 mm über die sichtbare Grenze der Flamme hinaus fortgeführt wurden. Die Curven *A*, *B* und *C* der Fig. 14 enthalten die Resultate dieser Versuchsreihen in Form einer graphischen Darstellung, und zwar bezieht sich die Curve *A* auf Thermoelement I, *B* auf II, *C* auf III. Als Abscissen sind die Entfernungen der Löthstelle von der Flammenaxe, als Ordinaten die beobachteten electromotorischen Kräfte aufgetragen. Man erkennt deutlich, wie die Curven mit zunehmender Drahtdicke des Thermoelementes sich infolge der ausgleichenden Wirkung der Wärmeleitung mehr und mehr verflachen. Im äusseren violetten Flammenmantel, welcher den heissesten Theil der Flamme bildet, giebt Thermoelement *A* die tiefsten, *C* die höchsten Temperaturen der Löthstelle, während in unmittelbarer Nähe der Axe, d. i. im Innern des mit unverbranntem Gas erfüllten Conus, worin die Temperatur zweifellos nur wenig über der Zimmertemperatur liegt, *A* die höchsten und *C* die tiefsten Temperaturen der Löthstelle anzeigt.

3. Es wurde mit Elementen I—IV in verschiedener Höhe über der Flammenbasis die Temperatur der Löthstelle gemessen, a) im äusseren Mantelsaum, b) in der Mitte des Flammenmantels, c) im inneren Mantelsaum.

Die Resultate dieser Versuchsreihen sind in drei Tabellen verzeichnet und in den Figuren 15, 16 u. 17 graphisch dargestellt. Die erste Tabelle bezieht sich auf die Temperaturangabe der vier Thermoelemente im äusseren Mantelsaum bei verschiedener Höhe *H* (Centimeter) über der Basis. Die zweite enthält die entsprechenden Beobachtungen in der Mitte des Flammenmantels, die dritte endlich gibt die Resultate der in verschiedenen Höhen im inneren Mantelsaum beobachteten Temperaturen. Die in den Tabellen in Mikrovolt angegebenen electromotorischen Kräfte sind mit Rücksicht auf die Fehler des Voltmeters corrigirt. Die einzelnen Elemente sind

Digitized by Google

wie früher durch die römischen Ziffern I, II, III und IV in der Reihenfolge ihrer Dicke bezeichnet. Ein hinzugefügter Index (*a*), bez. (*b*) charakterisirt die Form des angewendeten Elementes dergestalt, dass *a* die geradlinige, *b* die **V**-Form bedeutet. Ist kein Index beigefügt, so ist das Element in der Form *a* angewendet. Die in den Tabellen und Figuren angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Zimmertemperatur (20°) als Nullpunkt (§ 2).

Tabelle I.

Tabelle der Messungen, welche im äusseren Mantelsaum ausgeführt wurden. Die entsprechenden Curven sind in Taf. III, Fig. 15 angegeben.

H	Element I		Element II		Element IIIa		Element IIIb		Element IV	
	E. M. K.	Temp.	E. M. K.	Temp.	E. M. K.	Temp.	E. M. K.	Temp.	E. M. K.	Temp.
0,1			13429	1255	15194	1424			21896	1592
0,5	10660	1115	16017	1461			15620	1460		
1	12230	1244	16672	1522	17730	1629	16458	1526	23604	1690
2	12830	1294	17242	1560	17948	1646	16997	1569	23845	1704
3	13037	1307	17375	1571	17853	1637	17367	1600	23604	1690
4	13410	1341	17334	1568	17562	1614	17232	1589	23430	1689
5	13460	1345	17213	1567	17317	1597	17097	1576	22581	1631
6	13815	1385	17044	1544	17168	1584	16955	1567	22610	1634
7	13555	1351	16932	1535	17026	1572	16742	1550	21905	1594
8	13265	1327	16632	1513	16813	1556			21905	1594
9	13360	1344							21520	1573
10	12920	1300								

Tabelle II.

Tabelle der Messungen, welche in der Mitte des Flammenmantels ausgeführt wurden. Die entsprechenden Curven sind diejenigen von Taf. III, Fig. 16.

H	Element I		Element II		Element IIIa		Element IIIb		Element IV	
	E. M. K.	Temp.	E. M. K.	Temp.	E. M. K.	Temp.	E. M. K.	Temp.	E. M. K.	Temp.
0,1									20564	1517
0,5	11050	1147	15494	1420	16216	1506	11743	1145		
1	12135	1235	15869	1449	16422	1523	13227	1265	21886	1591
2	12920	1301	16342	1488	16252	1509	13156	1260	21712	1581
3	13120	1317	16350	1489	16152	1502	13930	1324	21055	1544
4	13215	1324	16143	1472	16046	1493	13930	1324	20980	1540
5	13360	1337	16119	1470	16145	1500	15549	1455		
6	13600	1356	16017	1462	16124	1499	16046	1494	20940	1536
7	13490	1347	16251	1480	15975	1488			20757	1527
8	13460	1345	16451	1489	16358	1517			21895	1535

Digitized by Google

Tabelle III.

Tabelle der Messungen, welche im innern blauen Mantelsaum vorgenommen wurden. Die entsprechenden Curven sind in Taf. III, Fig. 17 angegeben.

H	Element I		Element II		Element IIIa		Element IV	
	E.M.K.	Temp.	E.M.K.	Temp.	E.M.K.	Temp.	E.M.K.	Temp.
0,1			11265	1070			18614	1408
0,5	10950	1140	13685	1274	15665	1463		
1	11150	1156	14887	1371	15691	1465	18614	1408
2	12135	1237	15013	1381	15691	1465	18074	1374
3	12625	1277	15218	1398	15442	1445	18267	1386
4	12830	1293	15285	1402	15410	1442	18360	1393
5	13020	1309	15349	1407	15442	1445	18267	1386
6	13310	1332	15586	1425	15371	1439	19126	1491
6,3					15478	1448		

In Tabelle I sind die mit Thermoelement IIIa erhaltenen Resultate denjenigen vorzuziehen, welche IIIb ergeben hat, da die Drähte des Elementes im ersteren Falle auf einer erheblich grösseren Strecke der Erhitzung durch den sehr dünnen äusseren Flammenmantel ausgesetzt waren, welcher bei weitem der heisseste Theil der Flamme ist. Eine ähnliche Betrachtung lässt uns in der Tabelle II die Angaben des Elementes IIIb zuverlässiger erscheinen als diejenigen von IIIa, denn hierbei muss die erwärmende Wirkung des äusseren Flammenmantels möglichst ausgeschlossen werden, was durch die **V**-Form wesentlich besser erreicht wird, wenn man das Element so anordnet, wie dies in Fig. 6 angedeutet ist.

Aus der Tabelle III ist ersichtlich, dass die Thermoelemente mit mittlerer Drahtdicke (II und III) infolge der Wärmeleitung vom äusseren Flammenmantel her an verschiedenen Stellen der Flamme zu hohe Temperaturen ergeben, während für das dickste Element I die Angaben stets zu tief ausfallen.

Die Temperatur der Löthstelle des dünnsten Elementes IV (0,05 mm dick) kommt jedenfalls der Flammentemperatur am nächsten. Würde man jene Temperatur gleich der Flammentemperatur setzen, dann würde aus den Versuchen hervorgehen, dass Theile der Flamme, welche für die rohe Beobachtung von gleicher Farbe sind, doch etwas verschiedene Temperaturen besitzen; dass die höchsten Temperatur im

Digitized by Google

äusseren Mantelsaum, umgefähr 2 cm über der Basis stattfindet und $1704 + 20 = 1724^0$ beträgt, dass die Mitte des Flammenmantels in 1 cm Höhe über der Basis die höchste Temperatur (1611°) besitzt; dass der innere Mantelsaum, — von der Spitze, an welcher die Messungen unsicher wurden, abgesehen — ungefähr 1 cm über der Basis am heissesten ist (1428°).

§ 8. Es fragt sich nun, um welchen Betrag etwa infolge der Wärmeleitung und -Strahlung die Temperatur der Löthstelle des Elementes IV noch von der Flammentemperatur verschieden ist. Zur Beantwortung dieser Frage kann folgendes beitragen: 1. In der Höhe von 1 bez. 2 cm über der Flammenbasis wurden mit Elementen I—IV von der geradlinigen Form *a* Messungen der Temperatur des äussersten Flammenmantels vorgenommen und mit aller Sorgfalt darauf geachtet, dass sich die Löthstellen der vier Elemente nacheinander genau in demselben Punkt der Flamme befanden. Die Resultate dieser beiden Versuchsreihen sind in den Fig. 18 und 19 graphisch dargestellt. Die Abscissen bedeuten die Drahtdicken der einzelnen Thermoelemente in $^1/_{10}$ mm, die Ordinaten die abgelesenen Temperaturen der Contactstelle. In beiden Fällen lässt sich durch die vier Punkte eine ziemlich glatte Curve legen, welche gegen die Abscissenaxe schwach convex gekrümmt ist. Verlängert man diese Curven unter Beibehaltung der gleichen Krümmung bis zur Ordinatenaxe, so schneiden sie dieselbe in Punkten, welche bez. den Temperaturen 1750° und 1765° entsprechen. Diese Temperaturen würde also ein unendlich dünnes Thermoelement annehmen, die Flammentemperaturen an der betreffenden Stelle würden also bez. 1770° und 1758° betragen. Es ist jedoch zu vermuthen, dass auch diese Temperatur noch etwas unterhalb der wahren Temperatur liegt, da das dünnste Thermoelement im äusseren Flammenmantel so lange zum Schmelzen gebracht wurde, bis eine merkliche Verdickung der Drähte in unmittelbarer Nähe der Contactstelle eingetreten war (vgl. unter 2).

2. Es ist öfter beobachtet worden, dass sehr dünne Platindrähte in der Flamme des Bunsen'schen Brenners zum Schmelzen gebracht werden können. Ich machte den Versuch in der Weise, dass ich ein schwach vergrösserndes Mikroskop,

Digitized by Google

dessen Objectiv zum Schutze gegen die Hitze der Flamme mit einer Glimmerplatte bedeckt war, auf das Ende eines 0,05 mm dicken, im äusseren Flammenmantel befindlichen Platindrahtes einstellte. Nach wenigen Secunden sah man, wie das Platin zu schmelzen begann, indem es schöne birnförmige Tropfen des flüssigen Metalls bildete. Erreichten sie eine bestimmte Dicke — etwa die drei- bis vierfache des ursprünglichen Drahtdurchmessers — so hörten diese Tropfen auf zu fliessen, da sie entweder infolge des erhöhten Wärmeverlustes durch Strahlung und Leitung eine Abkühlung erlitten, oder weil sie nunmehr theilweise aus der ausserordentlich dünnen, heissen Schicht des äusseren Flammenmantels herausragten. Dieser Versuch wurde häufig und stets mit dem gleichen Erfolge wiederholt.

Man könnte zu der Annahme geneigt sein, dass das Schmelzen des Platins erst eintritt, nachdem es in der Flamme eine chemische Veränderung erlitten hat. Berücksichtigt man aber die unter § 8, 1 mitgetheilten thermoelectrischen Messungen, nach welchen die Temperatur der Flamme an ihrer heissesten Stelle dem Schmelzpunkt des reinen Platins (1780°) jedenfalls sehr nahe liegt; ferner, dass das Schmelzen sehr schnell nach dem Einbringen in die Flamme eintritt, so scheint kein Grund vorzuliegen, zur Erklärung des Schmelzversuches eine chemische Veränderung des Platins in der Flamme anzunehmen; dann aber würde aus dem Schmelzversuch hervorgehen, dass die Temperatur der Flamme an ihrer heissesten Stelle in der That den Schmelzpunkt des reinen Platins erreicht bez. überschreitet.

Meine Versuche zeigen also, dass zu der vollständigen thermoelectrischen Messung der Temperaturen im Bunsen'schen Blaubrenner ein schwerer als Platin schmelzbares Metall im Thermoelement benutzt werden muss, und dass selbst Drähte von nur 0,05 mm Dicke die Wirkung der Wärmeleitung noch erkennen lassen; doch wird es möglich sein, durch Anwendung passend gebogener Drähte die hieraus hervorgehende Fehlerquelle zu vermindern.

Berlin, Physikalisches Institut, Juni 1896.

Digitized by Google

11. *Zur Energetik; von Ludwig Boltzmann.*

Eine Discussion, wie die vorliegende über Energetik, wird nicht in der Erwartung unternommen, dass der eine Recht, der andere Unrecht behalte, sondern in der Absicht, dass die Ansichten aller aufgeklärt werden. Daher kann ich, was die Beziehungen der Energetik zur Mechanik anbelangt mit dem Erfolge zufrieden sein. Der letzte Aufsatz Hrn. Helm's[1]) scheint alles vollkommen klar zu legen.

Die Hrn. Planck und Helm haben (wie sich nun herausstellt gleichzeitig) gezeigt, dass sich die gewöhnlichen Bewegungsgleichungen für ein System materieller Punkte aus dem Energieprincipe unter der Annahme gewinnen lassen, dass dieses für jeden der Punkte in jeder Coordinatenrichtung oder nach Hrn. Helm überhaupt für jede willkürliche Richtung separat gilt.

Dagegen gewinnt Hr. Helm schon die Lagrange'schen Gleichungen und daher auch die ganze übrige Mechanik durch Transformation der rechtwinkligen Coordinaten materieller Punkte und der auf diese wirkenden Kräfte, was also die Voraussetzung involvirt, dass die Körper Systeme materieller Punkte seien. Diese Voraussetzung aber versetzt uns offenbar wieder ganz auf den Boden der alten Atomistik. Aus ihr folgt in bekannter Weise, dass bei langdauernder Bewegung unter dem Einflusse von Kräften, welche nicht auf alle materiellen Punkte gleichmässig wirken, unregelmässige Bewegungen der materiellen Punkte gegeneinander entstehen müssen[2]), welche immer einen Theil der sichtbaren lebendigen Kraft verschlucken, dass bei genügend heftiger Bewegung der materiellen Punkte diese aneinander vorbeikriechen, wodurch

1) Helm, Wied. Ann. **57.** p. 646. 1896.

2) Folgt nicht selbst unter Annahme continuirlicher Raumerfüllung, aus den Gleichungen der Elasticitätslehre, dass analoge unregelmässig zitternde Bewegungen der Volumenelemente entstehen müssen, welche dann die naheliegendste Erklärung der Verwandlung elastischer Schwingungen in Wärme bieten?

Digitized by Google

der Körper verflüssigt wird, sowie dass sich Theilchen von der Oberfläche loslösen müssen, wodurch der Körper verdampft.

Diese atomistischen Hypothesen erkennen übrigens auch den Energiebegriff als einen der wichtigsten an, ja sie liessen sich, wenn man will, unter passenden Nebenannahmen auch aus dem Energiebegriffe gewinnen. Wenn jedoch die Energetik derartige Hypothesen als zu wenig verbürgt nicht anerkennen will, so müsste sie einen ganz anderen Weg einschlagen.

Wie aus der Annahme, dass die lebendige Kraft der Bewegung das primär Gegebene, das Bewegliche selbst aber ein erst daraus abgeleiteter Begriff sei, eine Mechanik construirt werden könne, vermag ich mir gegenwärtig noch nicht vorzustellen. Bequemt sich dagegen die Energetik, vom Massenbegriffe auszugehen, so hätte sie, um der Atomhypothese zu entgehen, anzunehmen, dass die Materie ihren Raum continuirlich erfüllt. Aus dem Energieprincip wären dann durch Zuziehung passender Hülfshypothesen zunächst die Bewegungsgleichungen für starre Körper zu gewinnen, etwa durch Ableitung der Lagrange'schen Gleichungen ohne den Umweg über die Coordinaten der einzelnen Punkte, aus denen der Körper besteht und über die Kräfte, welche auf diese Punkte wirken. Durch neue Hülfshypothesen müssten aus den Formeln für die elastische und hydrodynamische Energie die betreffenden Gleichungen abgeleitet werden. Alle diese Ableitungen dürften möglich, ja sogar, je nachdem man diese oder jene Hülfshypothese beizieht, auf verschiedene Weise möglich sein und mir schiene der Versuch derartiger Ableitungen für die Wissenschaft nützlich.

Schwieriger dürfte es sein, vom Standpunkte der reinen Energetik eine Uebersicht über alle Fälle, wo mechanische Energie in Wärme verwandelt wird, über die Erscheinungen des Schmelzens und Verdampfens, über die Eigenschaften der Gase und Dämpfe etc. zu geben, während gerade diese Phänomene durch die Moleculartheorie und die specielle mechanische Wärmetheorie so verständlich werden.

Die Energetik scheint noch weit davon entfernt zu sein, alle hier skizzirten Aufgaben gelöst zu haben. Man könnte sich offenbar erst, wenn dies geschehen wäre, ein Urtheil über

Digitized by Google

die Anschaulichkeit der Hülfshypothesen, deren die Energetik bedarf, bilden und diese auf dem ganzen Gebiete der Mechanik mit der Moleculartheorie vergleichen.

Auch der von mir ursprünglich gerügten wärmetheoretischen Gleichung hat Hr. Helm nunmehr eine klare Bedeutung gegeben, da er festsetzt, dass darin J nicht die im Körper selbst geltende (innere) Intensität, sondern die Intensität der äusseren Gegenwirkung ist, wodurch der Satz, wenigstens wenn J den Druck darstellt, klar und verständlich wird. Freilich glaube ich, dass in Verbindung hiermit noch manche andere Ausführungen Hrn. Helms präciser gefasst werden müssten; denn wo immer Hr. Helm den in Rede stehenden Satz anwendet[1]), scheint es mir, als ob er im Widerspruche mit seiner jetzigen Festsetzung unter J wieder die innere im Körper herrschende Intensität verstünde, also doch wieder ausschliesslich das Gleichheitszeichen schreiben müsste.

Natürlich ist aber dieser Punkt ein ziemlich unwesentlicher und es wäre erst möglich festzustellen, was die Energetik den Gibbs'schen Lehrsätzen wesentlich Neues hinzugefügt hat, wenn eine klare und einwurfsfreie Darstellung der Wärmetheorie, Chemie und Electricitätslehre vom energetischen Standpunkte wenigstens in den ersten Grundzügen gelungen wäre.

Während der Correctur kommt mir H. Ostwalds Replik (p. 154) zu Gesichte. Danach scheint es, dass derselbe nicht, wie ich früher glaubte, in der Mechanik die Energie als das ursprünglich Gegebene betrachtet und die Masse erst aus gewissen Eigenschaften derselben ableiten will, sondern dass er unter Beibehaltung der Begriffe der alten Mechanik von der Masse ausgeht und die Energie als $\frac{1}{2} m v^2$ definirt. Ob man dann die Masse oder die Energie oder beides oder gar vielleicht keines von beiden, sondern unsre Vorstellungen, als das Existirende (Substantielle) bezeichnet, dürfte, da man doch mit allem die alten Vorstellungen verbindet, kaum wesentlicher sein, als ob man dem absoluten Maasssysteme die Massen oder Energieeinheit zu Grunde legt. Bezüglich des übrigen Inhalts der Replik glaube ich mich kurz fassen zu können.

Dass H. Ostwald von den Vorzügen seiner Betrachtungs-

1) Helm, Math. Chemie p. 45, 46, 47, 60.

Digitized by Google

weise persönlich überzeugt ist und sich nicht davon wird abbringen lassen, habe ich nie bezweifelt. Unklar bewusste Impulse bei der Forschung entziehen sich selbstverständlich der Discussion. Doch dürfte über die der Atomistik vorgeworfene Unfruchtbarkeit wohl auch mancher Chemiker anderer Ansicht sein, der die mögliche Zahl isomerer Verbindungen oder die Eigenschaft die Polarisationsebene zu drehen, direct aus dem Bilde ableitet, das er sich von der Lagerung der Atome macht. Ich meinerseits erlaube mir darauf hinzuweisen, dass sich Gibbs bei Begründung seiner Sätze sicher molekulare Vorstellungen machte, wenn er auch die Moleküle nirgends in die Rechnung einführte, dass die Sätze über Energie und Entropie von Gasen, verdünnten Lösungen namentlich aber von einem Gemische eines in Dissociation begriffenen Körpers und seiner Bestandtheile nur durch die Vorstellung gefunden und begründet wurden, dass die verschiedenen Moleküle räumlich neben einander existiren, dass endlich auch die neueste electrochemische Theorie ihren Ausgangspunkt in der rein molekularen Vorstellung Nernst's von der Lösungstension hatte. Erst später wurden diese Sätze von ihrer molekularen Begründung getrennt und als reine Thatsache hingestellt. Der mathematische Theil der Gastheorie aber verfolgt hauptsächlich den Zweck der Weiterentwicklung der mathematischen Methodik, für deren Werthschätzung niemals die sofortige praktische Verwendbarkeit massgebend war. Diesen Theil möge der reine Practiker nicht lesen, aber auch nicht kritisiren.

Digitized by Google

12. *Zur Gasdiffusion; von M. Toepler.*

Wenn in einen mit Gas erfüllten Raum durch eine Wandöffnung ein zweites Gas unter Ausschluss aerostatischer Druckdifferenzen nur infolge der Diffusion einströmt, so erfährt das Gesammtgewicht des Gasinhaltes eine continuirliche Veränderung, welche, wenn sie in geeigneter Weise untersucht wird, zum Studium der Diffusionsgesetze etc. benutzt werden kann. Ein zu diesem Zwecke besonders geeignetes Hülfsmittel ist gegenwärtig durch die *Drucklibelle* geboten, welche sich schon in einer Reihe von physikalischen Anwendungen [1]) bewährt hat. Mit diesem Instrumente lässt sich in der That der zeitliche Verlauf von Diffusionsprocessen bequem und sicher verfolgen, wie an einigen hierüber angestellten Versuchen im Nachfolgenden gezeigt werden soll.

Der angewandte Apparat unterschied sich nur wenig von dem zur Gasdichtenbestimmung von mir benutzten, wie er l. c. [2]) beschrieben ist (vgl. auch Fig. 1 daselbst). In Bezug auf Einzelheiten muss ich auf jene Notiz und vor allem auf die zuletzt citirten Abhandlungen meines Vaters zurückweisen. Um aber eine leichte Orientirung zu ermöglichen, füge ich auch hier eine schematische Figur (in schiefer Projection) bei.

Die Libelle (Xylolfaden in geknicktem Glasrohre) befand sich wieder auf dem früher [3]) genau beschriebenen, in der beigegebenen Figur nur (im Durchschnitte) angedeuteten Libellenprober; die Elevationsschraube s [4]) gab also nach früheren

1) A. Toepler u. R. Hennig, Berl. Akad. Ber. 15. März 1888 u. Wied. Ann. **34.** p. 790. 1888; R. Hennig, Wied. Ann. **50.** p. 485. 1893; A. Toepler, Wied. Ann. **56.** p. 609. 1895, **57.** p. 324. 1896; M. Toepler, Wied. Ann. **57.** p. 311 u. p. 472. 1896.

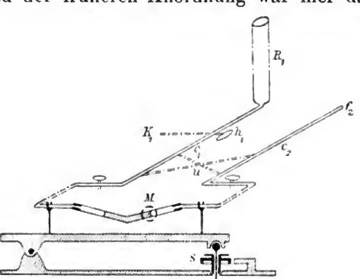
2) M. Toepler, Wied. Ann. **57.** p. 311. 1896.

3) A. Toepler, Wied. Ann. **56.** p. 611. 1895.

4) Die Einrichtung der Schraube s, welche in den citirten Abhandlungen nicht näher beschrieben ist, kann aus dem oben angegebenen Schema im Durchschnitte ersehen werden. Das obere Kugelgelenk ist mittels eines Einschnittes in der Kugel, in welchen ein cylindrischer

Digitized by Google

Bestimmungen für einen Trommeltheil (gleich $^1/_{300}$ Umdrehung) eine Winkeldrehung der Libelle um φ gleich 0,000002526. An die Libelle schloss sich wieder das genau horizotale Capillarensystem an; der Umschalter u wurde hier nur zur bequemen Feststellung einiger nebensächlicher Werthe benutzt; während der Diffusionsbeobachtung war die Libelle stets direct (nicht über Kreuz) mit den Capillaren c_1 und c_2 verbunden. Durch h_1 wurde wieder das zu untersuchende trockene Gas von K_1 aus zugeführt zur Füllung des verticalen, cylindrischen Druckrohres R_1; (das entsprechende Rohr R_2 an der Capillaren c_2, welches bei der Gasdichtenbestimmung mit Zimmerluft gefüllt war, war ganz fortgelassen; c_2 endigte frei bei f_2). Im Gegensatze zu der früheren Anordnung war hier das Rohr R_1



oben[1]) *horizontal eben abgeschnitten und offen.* Dieses „Diffusionsrohr" stand ganz frei und unverhüllt; das horizontale Capillarensystem und die (wieder in einem Wasserbade befindliche) Libelle dagegen waren sorgfältig in Baumwolle gepackt. Bei den geringen Schwankungen der Zimmertemperatur (diese bewegte sich in den Beobachtungsstunden nur zwischen 18° und 19° C.) ist anzunehmen, dass der ganze Apparat eine hinreichend constante Temperatur besass.

Jede Diffusionsbeobachtung wurde folgendermaassen ausgeführt. Zunächst liess ich das getrocknete Gas in das verti-

---

Stift genau passend eingreift, an der Drehung um die Spindelaxe gehindert. Das untere Kugelgelenk ist mit der Schraubenmutter, welche zugleich die Ablesetrommel trägt, fest verbunden.

1) Bei Untersuchung von Gasen leichter als Luft war das Rohr R_1 selbstverständlich senkrecht nach *unten* gerichtet.

Digitized by Google

cale Diffusionsrohr R_1 langsam einströmen, während die Libelle ausgeschaltet war. Durch Drehung des Hahnes h_1 wurde (wie früher) die Gaszufuhr abgeschnitten und zugleich das Diffusionsrohr mit der Libelle verbunden. Dann wurde durch Rückdrehen des Hahnes h_1 von neuem Gas in das Diffusionsrohr gelassen, hierauf wieder die Libelle eingeschaltet, u. s. f. bis der Ausschlag der Libelle einen Grenzwerth erreichte, welcher der *völligen Füllung* des Diffusionsrohres mit dem zu untersuchenden Gase entsprach. Nun wurde zum letzten Mal Gas eingeleitet und dann in einem abgelesenen Zeitmomente (Nullpunkt der Zeitzählung) endgültig die Libelle mit dem Diffusionsrohre verbunden.

Bei fortschreitender Diffusion am freien Ende von R_1 wird jetzt der dem aerostatischen Drucke der Gassäule im Diffusionsrohre das Gleichgewicht haltende Libellenausschlag erst rasch dann immer langsamer kleiner werden wollen.[1]) Das hieraus folgende Bestreben der beiden Oberflächenmenisken der Libellenflüssigkeit (deren einer bei M mit Mikroskop und Fadenkreuz beobachtet wird) ihren Stand zu ändern, wurde aber beständig mittels der Elevationsschraube s compensirt; die beobachtete Xylolkuppe, d. h. die Stelle der grössten horizontalen Ausbauchung des Meniskenbildes, wurde andauernd in unmittelbarster Nähe der Visirlinie des Fadenkreuzes gehalten. Insbesondere wurde die Compensation so geleitet, dass nach Ablauf je einer Zeitminute die Xylolkuppe immer wieder *genau* vor dem Fadenkreuze stand; die in diesem Augenblicke vorhandene Stellung der compensirenden Elevationsschraube wurde abgelesen, dann weiter compensirt, so dass nach Ablauf der nächsten Minute eine neue Ablesung erfolgen konnte. Die Differenzen je zweier so einander folgenden Ablesungen will ich mit D bezeichnen.[2])

1) Die gleichzeitige Diffusion in den *horizontalen* Capillarenstücken beiderseits h_1, deren Länge in unserem Falle je mehr als 30 cm betrug, hat auf den Libellenstand keinen Einfluss; die Länge der Capillarenstücke ist natürlich so zu wählen, dass der fortschreitende Gasaustausch in ihnen erst nach beendigter Diffusionsbeobachtung das Rohr R_1 oder die Libellenschenkel erreicht.

2) Die Compensation in der beschriebenen Weise durchzuführen ist nicht schwer, wenn man, wie es bei den weiterhin mitgetheilten Be-

Digitized by Google

Beim Beginn jedes Diffusionsversuches, wo das Druckrohr noch vollkommen mit Gas gefüllt ist, gilt natürlich dieselbe Gleichgewichtsbedingung, wie sie früher für Gasdichtebestimmungen (vergl. l. c. Gleichung 3) angegeben ist.

Es ist also

$$\frac{H(s_g - s_e)\,b}{(1 + a\,t)\,b_0} = F \,.\, \lambda \,.\, \sigma \,.\, \varphi \,.\, \frac{\Delta z}{2}\,.$$

Hierin bedeutet:

H die Höhe des Diffusionsrohres zwischen dem oberen freien Ende und dem horizontalen Capillarensystem unten,

s_g das spec. Gewicht (bei 0° und 76 cm Barometerdruck des untersuchten Gases im Diffusionsrohre,

s_e das spec. Gewicht der (feuchten) Zimmerluft,

t die beiden Gasen gemeinsame Temperatur nach Celsius,

a ist gleich $^1/_{272,5}$,

b bedeutet den mittleren (reduc.) Barometerstand während des Diffusionsversuches,

b_0 den Barometerstand von 76 cm Quecksilber,

F einen von eins nur wenig verschiedenen Correctionsfactor (wegen des Einflusses der Oberflächenspannung der Libelle),

λ den Horizontalabstand beider Kuppen der Libellenflüssigkeit,

σ das spec. Gewicht der letzteren bei der λ-Bestimmung,

$\Delta z/_2$ die zur Compensation des einseitigen Libellenausschlages erforderliche Anzahl von Schraubentheilen.

φ ist der Factor, welcher die letzteren Ablesungen auf Bogenmaass reducirt (in unserem Falle $\varphi = 0{,}000002526$).

Zu bemerken ist wieder[1]), dass das Product $\lambda \,.\, \sigma$ von der Temperatur des Libellenfadens unabhängig und für längere Zeiträume als constant anzusehen ist:

---

obachtungen stets geschah, nicht auf die Xylolkuppe selbst, sondern auf ihren ersten Beugungsstreifen visirt. Ist der Querschnitt des Libellenrohres klein gegen den des Diffusionsrohres, so könnte man noch bequemer so verfahren, dass man die Elevationsschraube s je um gleiche (kleine) Winkel dreht und die Zeitintervalle beobachtet zwischen je zwei einander folgenden Durchgängen der Xylolkuppe durch die Visirlinie; die angegebenen Formeln wären mit nur unwesentlichen Aenderungen auch hier anzuwenden.

1) Wied. Ann. 56. p. 617. 1895.

Digitized by Google

Nennt man G das Gewicht (in Grammen) der ursprünglich (bei vollkommener Füllung) im Druckrohre vorhandenen Gasmenge, q den Querschnitt dieses Rohres in qcm, so kann man obige Gleichung auch schreiben

$$\frac{G}{q} \cdot \frac{s_g - s_e}{s_g} = F \, . \, \lambda \, . \, \sigma \, . \, \varphi \, \frac{\Delta z}{2}$$

Nun diffundirt allmählich Gas in den freien Raum hinaus und Luft in das Diffusionsrohr hinein. Nach τ Secunden sei in ihm noch R g Gas vorhanden. Hat das Druckrohr überall gleichen Querschnitt (was bei den Versuchen hinreichend erfüllt war) so ist der von dem Gasreste auf die Libelle ausgeübte ärostatische Druck *unabhängig* von der Vertheilung des Gases im Druckrohre, und die Gleichgewichtsbedingung lautet immer noch wie oben, nur dass R für G einzusetzen ist und der Werth des Ausschlages Δz kleiner geworden ist.

Für die um eine Minute spätere Zeit τ_1 gilt genau das Nämliche; der Gasrest möge R_1 Gramm wiegen, der Ausschlag sei Δz_1.

Bezeichnet man die in der Zeit τ bis τ_1 aus dem Rohre hinausdiffundirte Gasmenge mit ΔS und erinnert sich, dass die Differenz zweier einander folgenden Libellenausschläge (d. h. $\Delta z / 2 - \Delta z_1 / 2$) schon oben mit D bezeichnet wurde[1]) so erhält man

$$(1) \qquad \Delta S = R - R_1 = q \, . \, \frac{s_g}{s_g - s_e} \, . \, F \, . \, \lambda \, \sigma \, . \, \varphi \, . \, D$$

D ist also (unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen) der in der Zeit τ bis τ_1 diffundirten Gasmenge proportional.

Unter Zugrundelegung der bekannten Differentialgleichung

$$\frac{du}{d\tau} = k \, . \, \frac{d^2 u}{dx^2}$$

1) Die Relation Gleichung (1) gilt aber nur, wenn die Aenderung des Kuppenstandes infolge von Temperaturänderungen der (in einem Wasserbade befindlichen) Libelle hinreichend klein ist, während jeder einzelnen Beobachtungsreihe. Dieser störende Einfluss wächst mit der Fadenlänge und ist bei einer solchen von 10 cm, wie ich sie benutzte, schon recht bedeutend, lässt sich aber leicht in Rechnung ziehen (bei kürzeren Fäden würde dagegen die Inconstanz von F störend werden können). Bei den mitgetheilten Versuchen konnte die Libellentemperatur als hinreichend constant angesehen werden.

Digitized by Google

worin k die sogenannte Diffusionsconstante bedeutet, erhält man nach den Rechnungen von Stefan[1]) für die gesammte Gasmenge S, die aus einem offenen, unendlich langen, mit Gas anfangs ganz gefüllten, cylindrischen Rohre von Beginn der Diffusion bis zur Zeit τ hinausdiffundirte folgenden Ausdruck:

$$S = 2\, c_0\, q \sqrt{\frac{k\,\tau}{\pi}}$$

Hierin bedeutet

c_0 die Concentration des Gases zu Beginn der Diffusion, in unserem Falle das Gewicht eines ccm des Gases in Grammen,

τ die Zeit in Secunden,

k die Diffusionsconstante, d. h. die bei der Concentrationsdifferenz 1 im Abstande eines Centimeters durch den Querschnitt ein qcm diffundirende Gasmenge in Grammen,

π die Ludolf'sche Zahl,

q wie oben den Querschnitt des Diffusionsrohres in qcm.

Ein ebensolcher Ausdruck gilt dann für die bis zur Zeit τ_1 diffundirte gesammte Gasmenge.

Bezeichnet ΔS wieder wie oben die in der Zeit τ bis τ_1 Sec. nach Beginn der Diffusion ins Freie diffundirende Gasmenge, so gilt also

$$\Delta S = 2\, c_0\, q \sqrt{\frac{k}{\pi}} \left\{ \sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau} \right\} \tag{2}$$

Combinirt man Gleichung (1) und (2) und berücksichtigt, dass c_0 gleich

$$\frac{s_g}{1 + a\,t} \, \frac{b}{b_0}$$

ist, so folgt unmittelbar die einfache Relation

$$\frac{2\,(s_g - s_e)}{F \,.\, \lambda \,.\, \sigma \,.\, \varphi\,(1 + a\,t)} \cdot \frac{b}{b_0} \cdot \sqrt{\frac{k}{\pi}} = \frac{D}{\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau}} \tag{3}$$

t und b sind hierbei während einer Beobachtungsreihe als constant anzusehen. Nach den Untersuchungen von A. v. Obermayer[2]) und K. Waitz[3]) ist k nicht ganz unabhängig von

1) Stefan, Wiener Berichte. **79.** p. 177. Vergl. auch Wüllner, Experimentalphysik. **1.** p. 452. 1895.

2) A. v. Obermayer, Wien. Akad. Ber. **85.** p. 147 u. 749. 1882. u. **87.** p. 188. 1883.

3) K. Waitz, Wied. Ann. **17.** p. 201. 1882.

Digitized by Google

der verflossenen Diffusionszeit, jedoch sind die Unterschiede so klein, dass für kürzere Zeitintervalle $\sqrt{k}$ als constant anzusehen ist. F ist innerhalb recht weiter Grenzen constant[1]), also lässt sich für kürzere Beobachtungsdauer Gleichung (3) schreiben

$$(4) \qquad \frac{D}{\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau}} = \text{const.}$$

Beobachtungen.

Obgleich nach Gleichung (3) die Diffusionsconstante berechnet werden kann, liessen es die sorgfältigen Arbeiten von J. Loschmidt und A. v. Obermayer[2]) ausgeschlossen erscheinen, ohne umfangreiche Untersuchung über den Werth des Factors F für die Diffusionsconstante genauere *Absolutwerthe* zu erhalten, als sie von jenen Beobachtern gefunden wurden.

Sicher ist aber F unter den von mir benutzten Verhältnissen hinreichend constant, so dass einer Prüfung von Gleichung (4) nichts im Wege stand; hierfür genügt es dann, trockene Gase von dem Grade der Reinheit, wie sie die üblichen Darstellungsweisen ohne weiteres geben, zu benutzen.

Die wenn auch geringe Inconstanz von k fordert eine Beschränkung der Beobachtungen auf kürzere Zeiträume; es genügte daher, die Diffusionsrohre 60 bis 70 cm lang zu wählen; dann kann innerhalb der Versuchsfehlergrenzen das Rohr z. B. für Kohlensäurediffusion bis zu mehr als 10 Minuten Diffusionsdauer als unendlich lang, wie es die Theorie eigentlich fordert, angesehen werden.

Zunächst liess sich mit der angewandten Versuchsanordnung sehr leicht die Unabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Grösse des Rohrquerschnittes[3]) zeigen durch successive Anwendung verschieden weiter Diffusionsrohre R_1. Gleichung (4) werden die beobachteten Werthe von D (nach

1) Vgl. Wied. Ann. **57.** p. 324. 1896.

2) J. Loschmidt, Wien. Akad. Ber. **61.** p. 367; **62.** p. 468. 1870; A. v. Obermayer, Wien. Akad. Ber. **81.** p. 1102. 1880; **85.** p. 147 u. 749; 1882; **87.** p. 188. 1883. Betreffend weiter hier zu erwähnender Abhandlungen vgl. Winkelmann, Lehrb. d. Physik. **1.** p. 667. 1891.

3) Innerhalb viel engerer Grenzen für die Rohrweite ist dies schon von Obermayer geschehen, vgl. Wien. Akad. Ber. **87.** p. 190. 1883.

Digitized by Google

obiger Bemerkung) nur etwa für die ersten zehn Minuten erfüllen können (das diffundirende Gas war hier Kohlensäure); je nach gleichen Diffusionszeiten müssen die D-Werthe aller Rohre aber auch noch weiterhin untereinander gleich bleiben, wenn, wie bei meinen Versuchen, die Höhe der Diffusionsrohre nahe die gleiche ist; die Ablesungen konnten also zu vorliegendem speciellen Zwecke längere Zeit fortgesetzt werden.

Waren mit einem Diffusionsrohre mehrere Versuchsreihen gemacht worden, so steht in der nachfolgenden Tabelle einfach das arithmetische Mittel der Ablesungen; die Anzahl der Versuche ist in der ersten Zeile angegeben.

Anzahl der Versuche	2	1	2	3	1
Querschnitt d. Diff.-Rohre in qcm	6,998	0,419	0,159	0,0733	0,00876
mittlere Temperatur in Celsius	18,7	18,2	18,05	18,2	18,7
Werth von $\lambda . \sigma$	8,68	8,85	8,86	8,85	8,51
Luftfeuchtigkeit	66%	73%	71%	73%	60%
red. Barometerstand	75,64	75,53	75,70	75,53	75,6
Zeit in Sec.	Ablesungsdifferenzen D				
60					
120	40,6	39,7	—	44,2	—
180	32,5	33,1	32,3	33,4	30,8
240	24,7	28,0	29,0	27,2	22,0
300	21,3	26,0	24,3	25,4	26,9
360	20,6	22,6	24,1	22,7	—
420	20,0	21,6	19,8	21,3	18,7
480	19,9	19,6	20,1	21,6	—
540	18,8	19,6	19,5	18,6	21,2
600	17,0	18,0	18,6	18,2	—
660	15,2	17,7	17,1	16,7	15,0
720	15,1	15,8	16,1	16,7	—
780	15,1	15,8	16,4	15,4	18,0
840	13,1	15,7	14,4	14,9	—
900	13,1	15,0	14,8	14,9	14,1
960	13,3	14,0	14,0	14,1	—
1020	12,8	13,9	13,8	14,1	—
1080	12,9	12,4	13,9	13,2	—
1140	12,0	13,1	13,6	12,2	—
1200	11,7	13,0	13,4	11,8	—

Die D-Werthe aller Columnen sind in der That trotz der *grossen* Verschiedenheit der Rohrquerschnitte untereinander fast gleich (wobei die Umrechnung auf gleiches $\lambda . \sigma$ etc.

Digitized by Google

wenig Einfluss hat). Bedenkt man, dass ein Theilstrich in all' diesen Beobachtungen einer diffundirten Gassäule von nur etwa $^1/_{25}$ cm Höhe entspricht, und dass also z. B. bei dem engsten Rohre ein Theilstrich anzeigt, dass 0,0008 mg Kohlensäure ins Freie diffundirt sind, so wird man die auftretenden Abweichungen erklärlich finden, besonders da es an den Beobachtungstagen nicht absolut windstill war.[1]) Immerhin erhält man auch hier bei Berechnung der rechten Seite von Gleichung (4) recht constante Werthe als Controle.

An einem *ganz* windstillen Tage wurde weiter durch Diffusion von Ammoniak die Gleichung (4) geprüft.

Die Zimmertemperatur schwankte am Beobachtungstage nur zwischen 18,3° und 18,7°, der Barometerstand betrug (unred.) 76,03 cm, die Luftfeuchtigkeit 72 Proc., $\lambda . \sigma$ betrug 8,365 g/cm². Die Zahlen der folgenden Tabelle sind arithmetische Mittel aus den Ablesungen der ausgeführten fünf Beobachtungsreihen; der Querschnitt des für alle Beobachtungssätze benutzten Diffusionsrohres war 0,1590 qcm.

τ (Zeit in Sec.)	D beobachtet	$\frac{D}{\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau}}$	D berechnet
60			
120	40,76	12,70	43,51
180	32,46	13,19	33.38
240	27,26	13.13	28,14
300	24,74	13,53	24,80
360	22,34	13,51	22,42
420	21,04	13,84	20,61
480	19,18	13,56	19,18
540	18,36	13,82	18.02
600	17,44	13,87	17,04

Berechnet man $D/\sqrt{\tau_1} - \sqrt{\tau}$, so erhält man die dritte Kolumne; diese zeigt in der That recht constante Werthe.

1) Bei der Asymmetrie der benutzten Versuchsanordnung waren schon kleine Luftdruckschwankungen *sehr* störend. Vgl. Wied. Ann. 57. p. 474. 1896. Auch hätte für exacte Messungen der Diffusion aus sehr engen Druckrohren das gesammte Volumen des unteren horizontalen Röhrensystemes (zwischen Druckrohr und Libellenflüssigkeit) *möglichst* klein gewählt werden müssen, da sonst die Volumänderung desselben bei kleinen Temperaturschwankungen durch Hin- und Herschieben des Gasfadens im Diffusionsrohre einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Ablesungen hat; dasselbe gilt für Barometerschwankungen.

Digitized by Google

Aus dem Mittel 13,56 dieser Werthe (gebildet mit Ausnahme des ersten, aus leicht ersichtlichen Gründen zu kleinen Werthes) ist dann *rückwärts D berechnet*; die vierte Columne enthält die betreffenden Werthe. Die Uebereinstimmung zwischen erster und dritter Columne ist in Anbetracht der Inconstanz von k völlig befriedigend zu nennen. [1])

Ebensogute Uebereinstimmung zeigten auch mit Wasserstoff ausgeführte Diffusionsversuche.

Die Versuche zeigen, dass die Drucklibelle ein geeignetes Hülfsmittel sein wird, die von A. v. Obermayer und Anderen angegebene Inconstanz der aus der oben angeführten Differentialgleichung definirten Grösse k zu untersuchen. Leider bin ich selbst in nächster Zeit an der Ausführung derartiger Versuche verhindert und muss mich daher einstweilen mit der Mittheilung der oben angegebenen, etwas rohen Beobachtungen begnügen.

Dresden, den 6. Mai 1896.

1) Dass die Zahlenwerthe von D für die Diffusion von Ammoniak einerseits, von Kohlensäure in Luft andererseits unter sonst gleichen Bedingungen in der That nahezu *gleich* sein müssen, was zunächst auffallen könnte, folgt aus Gleichung (3) in Verbindung mit der bekannten Loschmidt'schen Formel $k\sqrt{d \,.\, d_1} = \text{const.}$ (wo d und d_1 die Dichten zweier beliebiger diffundirender Gase bedeuten).

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1896. ANNALEN № 8.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 58.

1. *Bolometrische Untersuchungen über Absorptionsspectra fluorescirender Substanzen und ätherischer Oele; von Bruno Donath.*[1])

(Hierzu Taf. IV—VI.)

Zu den vorliegenden Messungen, welche sich anfangs nur auf *fluorescirende Substanzen* beziehen sollten und erst später auch auf *ätherische Oele* ausgedehnt wurden, diente als Galvanometer das von du Bois-Rubens angegebene Instrument.[2]) Es entsprach im allgemeinen den gehegten Erwartungen, konnte jedoch in einigen constructiven Einzelheiten den Anforderungen nicht immer genügen. So wurde es als besonderer Uebelstand empfunden, dass die Klemmen des Instrumentes aus Messing gefertigt und auch innerhalb desselben die Spulenanschlüsse durchweg aus heterogenen Metallen hergestellt waren. Die hierdurch hervorgerufenen Thermoströme bildeten einen integrirenden Bestandtheil aller Störungen und wurden auch nach Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln niemals so gering, dass die Anwendung des leichtesten Magnetsystems von 125 mg Gewicht und eine Astasie über 10 Sec. möglich gewesen wäre.

Zur Verbindung der einzelnen Spulen dienten breite, durch Watteumhüllung geschützte Messingbügel, aber selbst dann ergab ein einfacher Schluss der äusseren Klemmen durch einen Kupferdraht einen dauernden Ausschlag von mehreren Scalentheilen, der unter besonderen Umständen so gross werden konnte, dass das Scalenbild aus dem Gesichtsfeld geworfen wurde.

Da aber schliesslich doch einmal einen Uebergang zu der für die anderen Apparate erforderlichen Kupferleitung hergestellen werden musste, so habe ich mir zuletzt damit geholfen,

1) Vom Verfasser besorgter Auszug aus seiner Inauguraldissertation (München 1896).

2) du Bois-Rubens, Wied. Ann. 48. p. 236. 1893.

Digitized by Google

dass ich an die Galvanometerklemmen zunächst Messingdrähte anschaltete und diese mit den Enden der Kupferleitung in mit Quecksilber gefüllten Glasröhren zusammenführte. Die beiden Quecksilberröhren wurden sodann zugeschmolzen und zusammen in ein Glasgefäss mit Vaselinöl versenkt. Auf diese Weise konnte ich den Ausschlag durch Thermostöme im Mittel auf drei bis vier Scalentheile reduciren.

Mehr um statischen Ladungen vorzubeugen, als um sie zu beseitigen, kleidete ich das Hartgummiskelet des Galvanometers mit Stanniolstreifen aus und verband diese leitend mit der Erde.

Die Astasie konnte ich niemals über 10 Sec. treiben, und auch dann noch war die Nullpunktlage unter dem Einfluss äusserer electrischer Störungen keine recht befriedigende.

Einige Uebelstände, welche sich später herausstellten, werde ich im Zusammenhang mit den Vorrichtungen, die ich zur Compensation der in und ausser dem Galvanometer auftretenden Thermoströme construirt habe, besprechen.

Die Empfindlichkeit des Instrumentes vermag ich nicht genau anzugeben, da sie fast bei jeder Versuchsreihe anders gewählt wurde und zwar durch Veränderung der Astasie, durch Wahl des Nebenschlusses u. s. w. derart, dass unter Berücksichtigung aller im Angenblick gegebener Nebenumstände, das Verhältniss des Ausschlages zur Unruhe des Nullpunktes möglichst ein Maximum wurde. Im Mittel betrug die Empfindlichkeit etwa $6 . 10^{-11}$ Amp. pro Scalentheil.

Erwähnen will ich noch, dass ich die Mikrometerspindel zur Einstellung der Richtmagnete mit einer Vorrichtung versah, um mittels einer Transmission über leicht bewegliche Rollen vom Platz am Fernrohr aus die Lage des Nullpunktes beliebig wählen zu können.

Der Widerstand der 4 parallel geschalteten Spulen betrug 5 Ohm.

Das Spectrometer.

Ich war in der Lage für die vorzunehmenden Versuche ein neues grosses Spectrometer von Schmidt & Haensch aus Berlin beziehen zu können. Um jede Linse zu vermeiden, wurde dasselbe mit der von Rubens angegebenen Spiegelvorrichtung versehen. Die Spiegel waren versilbert und hatten einen Durchmesser von 50 mm.

Digitized by Google

Da eine automatische Minimumeinstellung des Prismas wünschenswerth erschien, verband ich das Spaltrohr und das Ocularrohr durch ein Gestänge derart mit dem Tisch, dass er stets mit der Hälfte der Winkeldrehung an der Bewegung des Ocularrohres theilnahm. Diese Vorrichtung gewährleistet die Symmetrie der Anordnung in jedem Augenblick, so dass ein in das Fernrohr fallender Lichtstrahl das Prisma auf dem Wege seiner kleinsten Ablenkung durchsetzt hat.

Die Brechungsexponenten können dann nach der einfachen Formel

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (\delta + \beta)}{\sin \frac{1}{2} \beta}$$

berechnet werden.

Derartige Vorrichtungen sind schon früher, obwohl sie aus constructiven Gründen nicht immer zuverlässig waren, in Anwendung gekommen. Um ihre Sicherheit zu erhöhen, habe ich einige Abänderungen getroffen, welche Fig. 1, Taf. II, die zugleich eine Aufsicht auf die Spiegeleinrichtung gibt, veranschaulicht. Sie zielen darauf hin, den todten Gang des Mechanismuss zu beseitigen.

A und *B* sind Drehpunkte des Systems, *C* ebeufalls ein Drehpunkt, welcher jedoch bei der Bewegung des Fernrohres gezwungen ist, die Leitstange, welche den Prismentisch bewegt, entlang zu gleiten. *D* ist eine Stahlhülse, welche auf der runden Leitstange *c* saugend gleitet. Sie wird von den Enden der Kuppelstangen *a* und *b* gabelartig in Gelenken und Drehzapfen umfasst. Die Hülse geht etwas straff, was, wie eine einfache Betrachtung zeigt, keinen Nachteil bringt; denn selbst wenn sich die eine Kuppelstange, z. B. *a*, etwas durchbiegen sollte, so wird es auch die andere um denselben Betrag thun, wodurch wiederum die Symmetrie des Systems erhalten bleibt. Fig. 6, Taf. I, zeigt die Einzelheiten der Gelenkconstruction.

Sämmtliche Drehzapfen sind conisch und machen daher auch an den Drehpunkten todten Gang unmöglich. Leitstange und Kuppelstangen sind hohl gearbeitet und daher möglichst leicht. Die ganze Vorrichtung wurde so angebracht, dass die Auf- und Niederbewegung des Prismentisches, sowie seine Drehung von Hand oder Mikrometer dadurch durchaus nicht verhindert wurde. Das von mir benutzte Prisma von Quarz maass in der Höhe 45 mm, in der Breite 40 mm; sein brechen-

Digitized by Google

der Winkel (β) wurde aus 20 Messungen zu 60° 0′ 16″ bestimmt.

Tabelle I.

Dev. min.	n	λ	Dev. min.	n	λ
41° 50′	1,5524	0,452	40° 45′	1,5292	1,450
45	1,5515	0,464	40	1,5283	1,511
40	1,5506	0,476	35	1,5274	1,572
35	1,5496	0,490	30	1,5264	1,632
30	1,5487	0,504	25	1,5255	1,691
25	1,5478	0,520	20	1,5245	1,755
20	1,5469	0,535	15	1,5236	1,819
15	1,5459	0,552	10	1,5226	1,886
10	1,5450	0,571	5	1,5217	1,949
5	1,5441	0,590	39 0	1,5208	1,989
41 0	1,5432	0,615	55	1,5198	2,040
55	1,5423	0,638	50	1,5189	2,080
50	1,5413	0,675	45	1,5179	2,110
45	1,5404	0,712	40	1,5169	2,150
40	1,5395	0,751	35	1,5160	2,190
35	1,5385	0,792	30	1,5151	2,255
30	1,5376	0,832	25	1,5141	2,322
25	1,5367	0,883	20	1,5131	2,387
20	1,5357	0,942	15	1,5122	2,450
15	1,5348	1,009	10	1,5113	2,513
10	1,5339	1,072	5	1,5103	2,575
5	1,5329	1,140	38° 0	1,5093	2,625
40° 0	1,5320	1,212	55	1,5084	2,666
55	1,5311	1,296	50	1,5074	2,708
50	1,5301	1,372			

Ein Prisma von Steinsalz, welches ich anfänglich benutzen wollte, war sehr corrodirt und trotz vieler Bemühungen gelang es mir nicht, es so aufzuschleifen, dass es, obwohl es völlig klar geworden, den gestellten Anforderengen genügt hätte Zudem zeigten die frisch aufpolirten Flächen einen aussergewöhnlich raschen Verfall, welcher durch die Zimmerfeuchtigkeit hervorgerufen wurde.

Ein Prisma aus Flussspath konnte ich leider vor der Hand nicht erhalten.

Für Quarz war die Dispersionscurve von Rubens bis zur Wellenlänge 4,2 μ bestimmt worden. Ich gebe in der vorhergehenden Tabelle die für mein Prisma umgerechneten Werthe.

Das Bolometer.

Dem Linear-Bolometer gab ich eine möglichst compendiöse Form und richtete es so ein, dass es als selbständiges

Digitized by Google

festes Stück sowohl in die Linsenrohre des Spectrometers als auch in die Vorrichtung mit Spiegeln eingeschoben werden konnte. Der bestrahlte Bolometerstreif ersetzte dabei den senkrechten Theil des Fadenkreuzes.

Die Einrichtung ist aus Fig. 7, Taf. I, zu ersehen. Das Ocularrohr R erscheint in zwei Theile zerschnitten und das fehlende Mittelstück durch eine Hartgummidose H ersetzt, welche das Bolometer enthält.

An diesem Gehäuse sind, nach der Seite der einfallenden Wärmestrahlen zu, 3 Kupferklemmen K_1, K_2, K_3 in Winkelabständen von 120° angeordnet. (Von ihnen ist in der Längsschnittfigur nur K_1 sichtbar.) Die Klemmen sind auf dünne Kupferstäbe aufgeschraubt, welche die Hartgummihülse durchdringen und innerhalb der runden Platte P zum Halt dienen. Diese, ebenfalls aus Hartgummi, ist in Fig. 8, Taf. I, besonders in der Aufsicht — den einfallenden Wärmestrahlen entgegen — gezeichnet. Sie enthält einen quadratischen Ausschnitt, über den in der Mitte der zu beleuchtende und seitlich der beschattete Bolometerdraht (BW, BW_1) in folgender Weise gespannt ist.

Auf der Hartgummischeibe P sind die drei Kupferstücke A, B, C angeschraubt; diese berühren die, das Gehäuse durchsetzenden Kupferstäbe und vermitteln so den Contact mit den stromzuführenden Klemmen K_1, K_2, K_3. Besondere Kupferschräubchen k_1, k_2, k_3 sorgen dafür, dass diese Verbindung eine möglichst innige wird. Ueber die Kupferstücke A, B, C nun sind die völlig gleichen Bolometerwiderstände BW und BW_1 straff gezogen und mit Wood'schem Metall angeheftet in der Weise wie Fig. 8 es andeutet.

Diese Anordnung hat den Vortheil, dass die Hartgummischeibe P mit den Bolometerstreifen ein selbständiges Ganzes bildet und jederzeit leicht aus der Dose herausgenommen werden kann, um einer Scheibe mit anderer Bespannung, deren man mehrere vorräthig halten kann, Platz zu machen. Durch den Umstand, dass die Scheibe einen quadratischen, das Gehäuse H aber, wie es die punktirten Linien in Fig. 8 andeuten, nur einen spaltförmigen Ausschnitt hat, ist die Beschattung des Widerstandes BW_1 erreicht. Im Uebrigen erfüllt die möglichst nahe Zuordnung der Bolometerwiderstände

Digitized by Google

die Hauptforderung, dass die beiden Stromleiter unter möglichst gleichen Umständen seien. Dadurch ist der Einfluss plötzlich von aussen wirkender Temperaturveränderungen am besten aufgehoben.

Die Bolometerwiderstände bestanden aus Platin, welches sich zu diesem Zweck durch seine geringe specifische Wärme (0,03) besonders empfiehlt. Gleichzeitig sind auch die Werthe für die Widerstandsänderung bei bestimmter Temperatursteigerung, also der Coefficient α in der Formel

$$l = l_0 (1 - \alpha t + \beta t^2)$$

und der Wärmeleitungscoefficient (8,4 [$Ag = 100$]) genügend gross. Uebertroffen wird hierin freilich das Platin vom Eisen, aber es ist mir nicht gelungen, einen Eisendraht so dünn zu erhalten oder herzustellen, wie ich ihn für meinen Zweck brauchte. Uebrigens wird die höhere bolometrische Leistungsfähigkeit des Eisens durch die Eigenschaften des Platins, sich gut ziehen zu lassen und nicht zu oxydiren, reichlich wieder aufgewogen.

Zur Verfügung stand mir Platindraht von 0,04 mm Durchmesser. Ich liess ihn durch Achatwalzen ziehen und erhielt so Streifchen von 0,17 mm Breite, woraus sich ihre Dicke zu 0,0074 mm berechnet. Das Verhältniss des Effectes der bestrahlten Fläche zur Masse war also dadurch gegen den runden Draht um 325 Proc. gebessert.

Bei dem Einbringen und Befestigen so zarter Metallfäden in den Bolometerrahmen muss jeder Knick sorgfältig vermieden werden, da er den Widerstand meist nicht unbeträchtlich verändert.

Das der Bestrahlung ausgesetzte Bolometerstreifchen wurde über einer Terpentinölflamme berusst und dann mit einem feinen Pinsel auf der, der Strahlung abgewandten Seite vorsichtig wieder vom Russ befreit.

Der Widerstand der Streifchen betrug 5,08 und 5,09 Ohm.

d) Die Compensationsbrücke.

Bei der, den beiden Bolometerzweigen gegenüberliegenden, Wheatstone'schen Brücke habe ich Thermoströme niemals ganz vermeiden können. Selbst als ich einen Versuchsapparat,

Digitized by Google

welcher lediglich aus vier gleich langen Platindrähten bestand, unter Petroleum legte und, in Form einer Brücke, zwei diametral gegenüberliegende Ecken des Drahtvierecks an das Galvanometer legte, zeigte sich ein bedeutender Ausschlag, der zwar zum Theil von geringen Spuren von Säure an den Löthstellen herrührte, aber auch dann nicht ganz verschwand, als diese mit Hülfe von Wachs hergestellt wurden. Es ist leicht einzusehen, dass der Strombetrag durch Thermoeffecte bei complicirten Brücken, wie man sie zu bolometrischen Messungen nöthig hat, noch wachsen wird.

Ein anderer Apparat, welcher zum Abgleichen der Widerstände als Doppelbrücke eingerichtet und mit Schiebecontacten versehen war, zeigte sich ebenfalls unbrauchbar, weil bei jeder Bewegung der Schieberschneide sich der Uebergangswiderstand änderte. Meine Versuche, einen brauchbaren Compensationswiderstand zu construiren, führten mich schliesslich dahin, an einen guten Apparat folgende Anforderungen zu stellen:

1. Alle beweglichen Contacte müssen aus *Quecksilber* bestehen.

2. Ueberall, wo von aussen eintretende und der Temperaturschwankung unterworfene Leitungstheile in den Apparat geführt werden, müssen sie an Metalle gleicher Art angeschlossen sein.

3. Die ganze Vorrichtung muss zur Vermeidung von Temperaturdifferenzen ihrer Theile auf einen *möglichst kleinen Raum* beschränkt sein; aus demselben Grunde müssen auch alle Klemmen und Contacte dicht bei einander liegen.

4. Der Apparat soll alle groben Widerstandsschwankungen — durch Wärmeeinfluss, Zug, Erschütterung etc. — mit Schnelligkeit und Sicherheit compensiren lassen, gleichzeitig jedoch auch die feinsten Widerstandsabgleichungen (um 0,00001 Ohm und weniger) gestatten.

5. Die den Bolometerzweigen in der Brücke gegenüberliegenden Widerstände müssen nicht nur ihrem absoluten Betrage, sondern auch ihrem Material und ihrer Gestalt nach denen im Bolometer möglichst gleich sein.

Die gegebenen Bedingungen veranlassten mich, die Brücke *kreisförmig* herzustellen, wodurch sie äusserst klein (18 cm Durchmesser) und sehr genau wird, da man alle Theile auf

Digitized by Google

der Drehbank fertigstellen kann. Ausserdem bietet diese Form den Vortheil, dass alle kreisförmig bewegten Contacte sich leicht und ohne Stocken führen lassen, was bei den auf Prismen oder Gleitstangen geradlinig bewegten nur schwer zu erreichen ist.

Das Schaltungsschema ist in Fig. 1 Taf. I veranschaulicht und wohl ohne weiteres verständlich. *Q* sind Quecksilberrinnen, welche für den dem Bolometerwiderstand *BW* gegenüberliegenden Brückenwiderstand *CW* einen Zusatz bilden. Als wichtigster Bestandtheil einer Ausrüstung für bolometrische Messungen verlangt die Compensationsbrücke eine eingehendere Beschreibung.

(Fig. 2 Taf. II). Auf einer massiven Hartgummischeibe *A* erhebt sich, genau centrisch, ein aus Stahl gedrehter und gut gehärteter conischer Zapfen *B*. Auf ihm ist ein ebenfalls conisches, durch das Sternrad *C* drehbares Messingrohr genau aufgeschliffen, welches den in seiner normalen Lage durch breiten Ansatz und Gegenmutter gesicherten Hartgummiteller *H* trägt. Das über den Stahlzapfen *B* laufende Rohr mit Sternrad und Hartgummiteller bildet also ein festes, um *B* drehbares Ganze. Alle Stücke sind zusammen mit dem Stahlconus auf der Bank abgedreht, sodass der Hartgummiteller vollkommen centrisch läuft; er enthält die Quecksilberrinnen, welche den aus Fig. 1 Taf. I ersichtlichen Zusatz *Q* zu dem Compensationswiderstande bilden, der dem belichteten Bolometerstreifen *BW* schematisch gegenüberüberliegt. Aus der in Fig. 3 in halber natürlicher Grösse gezeichneten Aufsicht auf die Hartgummischeibe ist die Anordnung der vier concentrischen Rinnen *a*, *b*, *c*, *d* ersichtlich; sie sind 4 mm voneinander entfernt und ihre Tiefe wie Breite ist gerade so bemessen, dass gut gereinigtes Quecksilber willig hineinfliesst und etwa 22 mm dicke gleichmässige Fäden bildet. Diese schliessen sich aber nicht zu ganzen Kreisen, sondern sind an einer Stelle unterbrochen, indem die eingedrehten Rinnen hier durch Hartgummistücke wieder ausgesetzt sind. An ihrer unteren Peripherie trägt die bewegliche Scheibe in einer seichten Rinne den Abgleichungsdraht *E* (Fig. 2), welcher aus Platin besteht und mit etwa $^2/_3$ seines Querschnittes über den Hartgummikranz hervorragt. Seine Enden sind durch

Digitized by Google

Löcher schräg aufwärts gezogen und führen in die beiden Quecksilbernäpfchen N_1 und N_2 (Fig. 4).

Der von der Batterie kommende, auf seinem Wege bereits auf ein brauchbares Maass in seiner Intensität geschwächte Hauptstrom tritt zur Kupferklemme K_1 (Fig. 2) und wird von hier durch ein starkes Kupferband zu dem ebenfalls aus Kupfer verfertigten Quecksilbernapf J geleitet. Hier vermittelt ein Quecksilbermeniscus, dessen inniges Anschmiegen an den Abgleichungsdraht E durch eine erhöhte Rückwand des Kupfernäpfchens gewährleistet wird, die relativ widerstandslose Ueberleitung des Stromes zum Abgleichungsdraht. Der nun in zwei Zweige getheilte Hauptstrom fliesst

1. durch die linke Hälfte des Abgleichungsdrahtes zum Quecksilbernapf N_1 (Fig. 3), welcher die Verbindung zum Compensationswiderstande CW', der das Gegengewicht zum beschatteten Bolometerwiderstand BW' bilden soll, ermöglicht. Der Compensationswiderstand CW' taucht mit seinem anderen Ende in den Quecksilbernapf N_3 und bietet durch Vermittelung des Platindrahtes P_2 (Fig. 2) dem Strom einen Weg zu der äusseren der beiden tiefen Quecksilberrinnen (R_2), welche in den Hartgummisockel eingedreht sind, der das ganze Instrument trägt. Diese ist durch einen dicken Kupferstreifen mit der Klemme K_2 verbunden, von welcher der Zweigstrom austritt, um bei absolutem Gleichgewichtszustand der Brücke über den bestrahlten Bolometerwiderstand BW oder, wenn dies nicht der Fall ist, mit einem gewissen Bruchtheil auch über das Galvanometer und den beschatteten Bolometerstreifen zur Batterie zurückzukehren. Die Klemme K_2 ist also einerseits mit dem Bolometerzweig BW, andererseits mit dem Galvanometer leitend verbunden.

2. fliesst der andere Theil des Hauptstromes durch die rechte Hälfte des Abgleichungsdrahtes zum Quecksilbernapfe N_2 (Fig. 3); von hier aus wird er durch einen starken Platindraht der Quecksilberrinne a zugeführt. Er könnte nun weder zu den Rinnen b, c, d noch zu dem Widerstande CW gelangen, wenn sich nicht die Zwischenräume zwischen ihnen überbrücken liessen, und zwar auf folgende Weise. Ueber den Quecksilberrinnen gleitet ein Kupferhebel D (Fig. 2) hin, welcher die Platincontactstifte a', b', c', d' enthält, von denen a' b' und c' d'

Digitized by Google

miteinander leitend verbunden sind. Sie tauchen in die entsprechenden Rinnen *a*, *b*, *c*, *d* des Tellers ein. Der Kupferhebel ist durch Rohransatz, Gewinderad *R* und Schneckenmikrometer *S*, sowohl unabhängig, als auch, bei Benutzung einer Kuppelung *T*, mit dem Hartgummiteller *H* zusammen beweglich.

Die Platinstifte sind mit Gewinde versehen und können gehoben und gesenkt werden, was eine besondere Annehmlichkeit bietet, sowohl zur genauen Einstellung, als auch, wenn nur zwei Quecksilberrinnen benutzt werden sollen. Dieser Fall tritt dann ein, wenn nur geringe Widerstandsänderungen auszugleichen sind. Fig. 5 zeigt die Details des Hebels etwas vergrössert und ist wohl unmittelbar verständlich, wenn man hinzufügt, dass der schraffirte Mittelstreifen eine Einlage darstellt, welche die Kupferstücke *A* und *B* von einander isolirt.

Die Rinnen *b* und *c* (Fig. 3) sind durch den Platindraht *U* leitend verbunden. Der weitere Verlauf des Stromes ist nun sofort zu erkennen. Von der Rinne *a* geht er über *a' b'* zur Rinne *b* und über *U* zur Rinne *c*; sodann über *c' d'* nach *d* und von dort zum Compensationswiderstand *C W*, welcher dem bestrahlten Bolometerzweig *B W* das Gleichgewicht halten soll. Die vier Quecksilberrinnen werden also durch den Kupferbügel hintereinander geschaltet und bieten dem Strom umsomehr Widerstand, je weiter der Bügel von der Eintrittsstelle entfernt wird.

Ueber N_4, P_1, die Contactrinne R_1 (Fig. 2) und die Klemme K_3 verlässt der Zweigstrom den Apparat, um sich über den beschatteten Bolometerzweig *B W*, oder auch gleichzeitig über die Galvanometerleitung mit dem anderen Zweigstrom zu vereinigen und zur Batterie zurückzukehren. Klemme K_3 ist also sowohl mit dem Bolometer, als auch mit dem Galvanometer verbunden.

Die Compensationswiderstände *C W* und *C W'* sind den Bolometerwiderständen völlig gleich, aus demselben Material und von gleicher Grösse. (Der unter 5. gegebenen Forderung ist also hiermit entsprochen). Da sie in die Quecksilbernäpfe nur lose eingesetzt sind, so kann man sie leicht herausnehmen, durch andere ersetzen und so zu jedem Bolometersatz auch die zugehörigen Compensationswiderstände vorräthig halten.

Digitized by Google

Hinweisen möchte ich noch besonders darauf, dass die Anordnung es gestattet, durch vorsichtiges Auffüllen der Quecksilbernäpfe N_3 und N_4 eine recht genaue Abgleichung der Widerstände zu erreichen.

Der Widerstand der Bolometerdrähte betrug	5,08 und 5,09 Ohm
Der Widerstand $C\,W + N_2\,J + Q/2$	5,075 Ohm
Der Widerstand $C\,W' + N_1\,J$	5,085 Ohm

Man sieht, dass, in den praktisch erreichbaren Genauigkeitsgrenzen, durch gleiche Widerstandsbelastung aller Zweige die höchste Empfindlichkeit der Brücke erreicht ist.

Den Constanten der Brücke entsprach das Galvanometer leider nicht ganz, da es einen Spulenwiderstand von 5 Ohm hatte. Es erreicht mithin, mit der Compensationsrichtung gekuppelt, das Maximum seiner Empfindlichkeit nicht, wenn es auch nicht weit dahinter zurückbleibt. Man könnte diesem Uebelstande allein durch eine neue, dem Zweck entsprechende, allerdings kostspielige Bewickelung abhelfen, da der Betrag des Bolometerwiderstandes mehr oder minder vom Zufall abhängig und als erstes Constructionselement zu betrachten ist, dem die anderen Glieder sich fügen müssen. Ich musste mich damit begnügen, der ideellen Lösung möglichst nahe gekommen zu sein.

Die Manipulation mit der Brücke ist leicht verständlich. Die rohe Ausgleichung wird mit Hülfe des Sternrades C bewirkt, dann wird die Kuppelung eingerückt und durch den Mikrometer S eine genauere Nachstellung erreicht. Sobald die Kuppelung wieder gelöst ist, steht der Hebel D, welcher über die Quecksilberrinnen gleitet, mit dem Mikrometer in Verbindung und mit ihm kann nun die feinste Einstellung entweder direct am Apparat oder durch Schnurlauf vom Fernrohr aus erreicht werden.

Ausserdem ist das Instrument mit Thermometer und Rührvorrichtung versehen, falls man es zum Schutze gegen Temperaturschwankungen in eine Flüssigkeit — wozu sich seiner grossen Wärmeleitungsfähigkeit wegen Terpentinöl eignen würde — versenken will. Ich habe indes die Erfahrung gemacht, dass dadurch die gleitenden Quecksilbercontacte unsicher werden und ziehe deshalb eine gute Verpackung in ein

Digitized by Google

Gefäss mit Watteschutz, welches dieselben Dienste leistet, der Einbettung in eine Flüssigkeit vor.

Die Compensationsbrücke (Fig. 1) hat mir bei mehrere Monate langer, angestrengter Beanspruchung den Dienst niemals versagt und sich vortrefflich bewährt. Sie erleichtert die Arbeit ungemein. Hrn. Universitätsmechaniker Magnussen, welcher den complicirten Apparat nach meinen Angaben in vollendeter Weise ausgeführt hat, sage ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank.

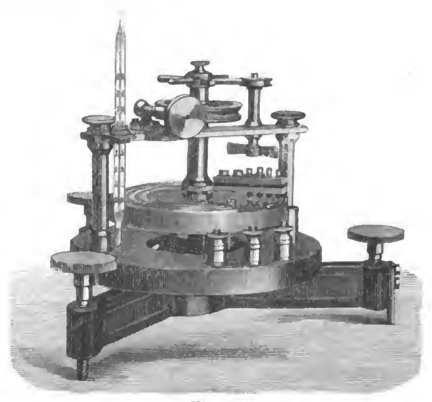


Fig. 1.

Aufstellung der Apparate.

Da man selten über die Hülfe einer geschulten Person verfügen wird, ist eine Transmission, welche die Einstellung der Apparate vom Ablesefernrohr aus ermöglicht, nicht zu umgehen.

Weil nun die Verbindungsschnüre die freie Bewegung im verdunkelten Zimmer beeinträchtigen, müssen sie entweder unter dem Fussboden oder auf leichten Gerüsten in angemessener Höhe geführt werden.

Ich wählte die letztere Anordnung, weil dieselbe zugleich den Vortheil bequemer Führung der Stromdrähte bot. Jeder Zug war über leicht bewegliche Rollen geführt und bestand

Digitized by Google

aus Hin- und Rückleitung, welche durch eine Gewichtscompensation stets straff gehalten wurden. Dadurch war jeder todte Gang vermieden, welcher bei feinen Einstellungen so lästig ist.

Zu den Leitungen waren lediglich Schnüre mit Kupfereinlage von reichlichem Querschnitt zur Verwendung gekommen; ebenso war zur Vermeidung von Inductionsströmen für eine bifilare Wickelung Sorge getragen. Es erwies sich ferner keineswegs als übertriebene Vorsicht, dass die Leitungsschnüre mit Watte umwickelt und zur Vermeidung vom Temperaturdifferenzen in möglichst gleicher Höhe geführt waren, ebenso dass jede Verbindungsstelle, auch wenn sie nicht aus heterogenen Metallen bestand, möglichst gut gegen Wärmeschwankungen geschützt wurde. Die Zimmertemperatur wurde durch einen Gasofen während der Messungen stets auf 20° C. gehalten.

Das Knallgasgebläse wurde in einer Projectionslaterne untergebracht, deren Abzug mit dem Ventilationsschacht des Zimmers durch ein weites Zinkrohr verbunden war. Es war so Gewähr dafür geleistet, dass vom Brenner aus CO_2 und H_2O, Atmosphärilien, welche störende Absorptionsbanden im Wärmespectrum erzeugen, in das Zimmer nicht zu dringen vermochten.

Fig. 2 Taf. II stellt einen Plan des Arbeitsraumes dar. Von der Projectionslaterne L aus werden die von der glühenden Kalkplatte ausgesandten Strahlen durch eine Linse von 12 cm Brennweite auf den Spalt des Spectrometers concentrirt. Bevor sie jedoch dorthin gelangen, haben sie zwei Hindernisse zu passiren, welche durch Transmission vom Fernrohr aus in den Gang der Strahlen eingeschaltet werden können. S_1 ist ein vertical beweglicher, 0,8 mm dicker, hohler Schirm aus beiderseits polirtem Metall, welcher von kaltem Wasser durchströmt wird. Es dient zum Abschluss des Lichtes und der Wärme vom Spectrometer. Ausserdem wird durch passende grössere Blenden der Einfluss jeder unbeabsichtigten Nebenstrahlung von der Laterne zum Bolometer verhindert.

S_2 ist ein Apparat, welcher einem optischen Signale gleicht, das bestimmt ist, bunte Scheiben zu wechseln. Er enthält die jeweilig in den Gang der Wärmestrahlen einzuschal-

Digitized by Google

tenden Substanzen und ist ebenfalls vom Fernrohr aus beweglich.

Sp ist das Spiegelgalvanometer, *C* die schon beschriebene, kreisrunde Compensationsvorrichtung, welche mit der Batterie einerseits und dem Galvanometer andererseits durch Leitungsschnüre verbunden ist. Auch sie kann vom Beobachtungsplatze aus bedient werden.

Das Ablesefernrohr *F* ist vom Galvanometer *G* 4 m entfernt. Die Scala wurde, da ihr von dem kleinen Spiegel entworfenes Bild äusserst lichtschwach war, durch eine Reihe von Glühlampen möglichst intensiv beleuchtet.

Die Richtmagnete des Galvanometers waren, wie schon erwähnt, vom Fernrohr aus durch Mikrometertrieb und Schnur einzustellen.

Auf dem Tische *T*, rechter Hand vom Beobachter, befindet sich der Nebenschlusswiderstand für das Galvanometer und ist durch blanke Messingdrähte mit demselben verbunden.

Der von der Batterie kommende Hauptstrom durchfliesst den Stromwender *Z*, welcher zugleich als Ausschalter dient und geht dann durch den Widerstand W^1, der mittels Watteisolation gegen Temperaturschwankungen möglichst geschützt ist, zum Bolometer und dessen Nebenapparaten über.[1])

Im Nebenschluss zur Hauptleitung liegt das Siemens'sche Torsionsgalvanometer *S G*, welches, linker Hand vom Beobachter aufgestellt, die an den Klemmen der Batterie herrschende Spannungsdifferenz in jedem Augenblick abzulesen gestattet.

Beobachtungen.

Das Galvanometer ist zunächst gering astasirt und in seiner Empfindlichkeit durch einen starken Nebenschluss geschwächt, während vorläufig noch kein Strom durch das Bolometer fliesst. Vom Platz am Fernrohr aus werden dann die Richtmagnete so gestellt, dass auf einem geeigneten Theilstrich der Scala (etwa 500) die Ruhelage eintritt.

Dann wird der Strom geschlossen, den man vorläufig nur ganz schwach wählt, indem man bei einer Stromstärke von

1) Vgl. auch die, auf derselben Tafel dargestellte schematische Schaltungsskizze.

Digitized by Google

etwa 0,01 Amp. beginnt. Diese Vorsicht ist unbedingt nöthig, weil durch einen Stromschluss von grösserer Stärke oft der Galvanometerspiegel mit solcher Kraft aus der magnetischen Ruhelage geschleudert wird, dass die zarte Suspension Schaden leidet.

Der Nullpunkt wird nun im allgemeinen seine Lage mehr oder weniger geändert haben. Durch Verstellen am Sternrad der Compensationsbrücke wird die Coincidenz des magnetischen Nullpunktes mit dem Stromnullpunkt, wie wir ihn nennen wollen, wiederhergestellt. Darauf wird die Stärke des Hauptstromes etwas erhöht, während gleichzeitig das Galvanometer durch Einschalten von Nebenschlusswiderstand mehr belastet wird. Die jetzt stärker auftretende Nullpunktwanderung wird wieder am Rade corrigirt, dann die Stromstärke wieder erhöht u. s. f., bis die Einstellung des Sternrades von freier Hand für das immer empfindlicher werdende System zu grob wird. Es muss nun die Kuppelung eingerückt und der Abgleichungsdraht mit dem Mikrometer und der Transmission vom Fernrohr aus bewegt werden. Die ganz feine und selbst für die höchste Empfindlichkeit ausreichende Einstellung wird sodann mit Hülfe der Quecksilberrinnen und des Contacthebels bewirkt, nachdem die Kuppelung auf diesen umgeschaltet worden ist. Das Galvanometer wird zuletzt ganz belastet sein und der Strom eine den Umständen angepasste Stärke erreicht haben.

Als Stromquelle dienten 3 grosse Daniell-Elemente, welche parallel zu einander geschaltet, eine Spannung von nahezu 1 Volt zeigten und an Constanz einem Tudoraccumulator überlegen waren. Der Strom musste etwa eine Stunde eingeschaltet sein, ehe die Erwärmung der Widerstände überall gleich war und ein stationärer Zustand eintrat. Sobald das Galvanometer zur Ruhe gekommen war, wurde der Wasserschirm vor der Wärmequelle fortgezogen und der erste Ausschlag abgelesen.

Da im Allgemeinen sowohl der magnetische Nullpunkt, wie die durch das Stromgleichgewicht bedingte Ruhelage des Galvanometers Veränderungen unterworfen sind, welche sich im besten Falle aufheben, im schlechtesten addiren können, da ferner die Intensität des Knallgasgebläses, wie ich unten zeigen werde, in wenigen Minuten um zehn und mehr Procent schwanken kann, so kommt alles darauf an, die zu einer

Digitized by Google

Wellenlänge gehörigen Ablesungen in möglichst kurzer Zeit zu machen, um sie aufeinander beziehen zu können. Zu diesem Zweck richtete ich mein Augenmerk vorzugsweise auf die Construction technischer Hilfsmittel, mit denen die Ablesungen ebenso sicher wie schnell vor sich gehen.

Es erforderten an Zeit im Mittel:

Ablesung des ersten Ausschlages	2,5 sec.
Auswechseln oder Einschalten des Absorptionsgefässes	0,5 „
Controlle des Nullpunktes	6 „
Ablesung des zweiten Ausschlages	2,5 „
Controlle des Nullpunktes	6 „
Controlle der Intensität der Wärmequelle	2,5 „
	20,0 sec.

Eine vergleichende Messung zweier absorbirender Medien oder eines gegen die freie Strahlung konnte also in 20 sec. vollendet sein. Hierbei zeigte der Nullpunkt im Mittel eine Wanderung von 1 Scalentheil, welche jedoch bei einer probeweisen Mehrbelastung mit Strom bedeutend grösser wurde.[1])

Die Intensität der Wärmequelle war oft während mehrerer Ablesungen ganz gleichförmig, konnte sich jedoch unter Umständen so plötzlich und bedeutend ändern, dass es unangebracht wäre, einen Mittelwerth für diese Schwankungen als Correctur einzuführen. Es wurde daher bei jeder correspondirenden Messung auch die Aenderung in der Strahlungsintensität festgestellt. Dass diese Fehlerquelle von früheren Beobachtern wenig Würdigung erfahren hat, lässt sich nur dadurch erklären, dass sie die Ursache der Ausschlagänderungen in Strömungen erwärmter Luft, welche den Bolometerfaden umgiebt, gesucht haben, während sie im ungleichen Spiel des den Druck des comprimirten Sauerstoffes reducirenden Ventils zu finden ist. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man bei bestrahltem Bolometer den Augenblick abwartet, in welchem in Folge der Druckdifferenz das Ventil zu spielen beginnt. Sofort wird der Galvanometerausschlag sich um mehrere Theile ändern. Dieselbe Wirkung hat ein

1) Von Zeit zu Zeit war es nothwendig, den magnetischen Nullpunkt und den Stromnullpunkt so zu corrigiren, dass sie wieder zusammenfielen, was mit Hülfe der Transmissionsvorrichtungen und der Compensationsbrücke in wenigen Secunden möglich war. Das absolute Zusammenfallen ist natürlich nur ein idealer Fall und praktisch nicht erreichbar.

Digitized by Google

leichter Schlag auf das Reductionsventil. Ich führe diese Thatsache als Beweis dafür an, wie leicht man sich im Sitz einer Fehlerquelle irren kann, denn eine Strömung, welche ich künstlich im Bolometer hervorbrachte, störte die Messung kaum merklich.

Zu empfehlen wäre also die Benutzung eines gleichmässig belasteten Gasometers, das freilich durch öftere Füllung und bei dem ausserordentlichen Bedarf an Sauerstoff recht unbeqem werden dürfte.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass auch die Wahl des Brenners und der erhitzten Substanz von grosser Bedeutung ist und zweifle nicht daran, dass mit Hülfe des Linnemann'schen Zirkonbrenners — der mir leider nicht zur Verfügung stand — eine gleichmässigere Erwärmung zu erzielen wäre.

Dass der Einfluss aller Störungen auf das Resultat einer correspondirenden Messung um so grösser wird, je länger dieselbe dauert und je kleiner die Ausschläge werden, welche miteinander verglichen werden sollen, ist ohne weiteres verständlich.

Ein Einblick in die interessanten Verhältnisse bolometrischer Messungen kann daher nur dadurch gegeben werden, dass in den Messungstabellen auch die Galvanometerausschläge mitverzeichnet werden und nicht allein die Absorptionswerthe, wie es Hr. Aschkinass thut.[1]) Ebenso habe ich mich nicht entschliessen können, die Absorptionscurven zu glätten und zu idealisiren, sondern sie sind durch möglichst ungezwungene Verbindung sämmtlicher Werthe entstanden. Die Correcturwerthe sind indess in den Tabellen beigefügt.

Es wurde von fünf zu fünf Minuten beobachtet, an interessanten Stellen jedoch in weit engerer Folge, ohne übrigens die Curve in ihrem Verlauf wesentlich zu verändern. Im allgemeinen wird daher eine Beobachtung von fünf zu fünf Minuten genügen und die Tabellen enthalten daher nur diese Werthe, sofern nicht durch die eine oder andere Zwischenmessung etwas Neues zu Tage trat; zur Construction der Curven wurde jedoch in der bereits oben beschriebenen Weise alles Material herangezogen.

1) Die weiter folgende Untersuchung einer wässerigen Eosinlösung bietet für den Werth der vollen Angaben ein schlagendes Beispiel.

Digitized by Google

Das Spectrum wurde mehrere Male durchlaufen, wobei jedesmal und an jeder Stelle 6—8 correspondirende Messungen ausgeführt und durch das arithmetische Mittel zusammengefasst wurden. So stand im allgemeinen — wenn man die Zwischenmessungen und das wiederholte Aufsuchen fragwürdiger Punkte mit einrechnet — für jeden untersuchten Körper das hohe Charakterisirungsmaterial von 600—800 Zahlen zur Verfügung.

Wenn a und b die zu vergleichenden Galvanometerausschläge sind, so wird die Absorption procentual ausgedrückt durch die Formel:

$$A = \left[100\left(1 - \frac{b}{a}\right)\right] \pm \varepsilon$$

wobei $b < a$.

Dabei ist ε eine Function sämmtlicher Störungen, welche sich in der Schwankung der Ausschläge ausdrücken. Das ausführliche Beispiel einer Messung möge das erläutern.

Deviatio minima	Correspondirende Ausschläge		Mittel der Ausschläge		Absorption in Proc.	Absorptionsverhältniss der äussersten Werthe	$\lvert\varepsilon\rvert$	n	λ
δ	a	b	a	b					
	82	70							
	81	69							
	82	70							
40° 5′	81	70	80,6	69,1	14,3 (14)[1]	14,8 (15)[1]	0,5 (1)[1]	1,5329	1,140
	80	69							
	79	68							
	79	68							

ε stellt sich also dar als $b' - a'$, wenn b' das Absorptionsverhältniss der äussersten, a' das Absorptionsverhältniss der mittleren Ausschlagswerthe darstellt; es ist die Unsicherheit in Procenttheilen, die relativ da am grössten werden kann, wo durch kleine Ausschläge kleine Absorptionsbeträge hervorgerufen werden.

An allen Stellen, an welchen sich Schwankungen der Wärmequelle zeigten oder an welchen Nachregulirungen des

1) Die Absorptionswerthe sind stets in abgerundeten Zahlen angegeben.

Digitized by Google

Gebläses oder Aenderungen der Spaltweite nöthig wurden, ist dies durch ein besonderes Zeichen (*) angedeutet.

Wegen vielfacher Störungen, welche sich während einer correspondirenden Messung zeigten, mussten etwa 20 Proc. aller Beobachtungen als zweideutig verworfen werden.

Fluorescirende Substanzen.

Zur Untersuchung fluorescirender Substanzen, deren Lösungsmittel ohnehin ein Vordringen weiter als bis zur Wellenlänge von etwa 3 μ nicht gestattet hätten, zeigte sich das bereits beschriebene Quarzprisma sehr brauchbar.

Die Substanzen gelangten zwischen plangeschliffenen 1 mm dicken Quarzplatten zur Untersuchung, deren Abstand von einander durch Einlagen geregelt und die in ihrer Stellung durch zwei Gewindestücke fixirt wurden (Taf. II).

Auf diese Art wurden zwei ganz gleich dimensionirte Gefässe hergestellt, von denen das eine die gelöste fluorescirende Substanz, das andere das Lösungsmittel allein enthielt. Bei beiden wurde die Durchstrahlung gemessen, indem sie an jeder Beobachtungsstelle etwa 6 — 8 mal, wie schon erwähnt, gegeneinander ausgewechselt wurden. So musste sich unbedingt der, von der fluorescirenden Substanz allein herrührende, Absorptionsbetrag zeigen, wenn ein solcher überhaupt vorhanden war. Die Anordnung bot indess noch einen weiteren Vorteil. Es wäre nämlich bei Benutzung nur eines Gefässes gegen die freie Strahlung eine Correctur anzubringen gewesen, welche von dem Wärmeverlust durch Reflexion herrührt; zweitens wäre es nicht ausgeschlossen gewesen, dass die aus zwei Quarzplatten und der Flüssigkeit bestehende Vorrichtung, Strahlen bestimmter Wellenlänge stärker zurückgeworfen hätte als andere, mit anderen Worten, dass sie eine thermische Farbe besessen hätte.

Alle diese, die Messung complicirenden Umstände wurden also durch die Differenzbeobachtungen herausgeschafft.

1. Uranin.

Zur Untersuchung gelangte eine Lösung von 1 Gewth. Uranin in 1000 Gewth. absolutem Alkohol. Der Farbstoff, welcher von Schering (Berlin) bezogen war, fluorescirte in

Digitized by Google

dieser Lösung prachtvoll und zeigte im Spectralapparat eine sehr intensive Absorption der grünen und blauen Strahlen.

Untersuchte Schichtendicke $d = 0,5$ mm.

Tabelle II.

Deviatio minima δ	*a* Ausschläge bei Strahlung durch Alkohol	*b* Ausschläge bei Strahlung durch Uraninlösung	Absorption in Proc.	$\lvert\varepsilon\rvert$	n	λ	Bemerkungen
40′	2	0	100	—	1,5506	0,476	
35	2	0	100	—	1,5496	0,490	
30	2	0	100	—	1,5487	0,504	
25	2,5	0	100	—	1,5478	0,520	
20	5	3,5	30	10	1,5469	0,535	
15	11,5	7,3	33	17	1,5459	0,552	
10	17	16,5	3	9	1,5450	0,571	
5	27,3	25,3	6	4	1,5441	0,590	(*)
41°	19	19	0	0	1,5432	0,615	
55	18	17,5	3	2	1,5423	0,638	
50	31,3	29,3	7	3	1,5413	0,675	Störung
45	51	50	2	0	1,5404	0,712	
40	73,2	66,4	9	3	1,5395	0,751	Störung
35	88,3	87	1	1	1,5385	0,792	
30	93	93	0	0	1,5376	0,832	
25	101	101	0	0	1,5367	0,883	
20	93,5	92,5	1	1	1,5357	0,942	(*)
15	100,5	100,5	0	0	1,5348	1,009	
10	112	110,5	1	1	1,5339	1,072	
5	107,5	107,5	0	0	1,5329	1,140	
40	102	102	0	0	1,5320	1,212	
55	101	101	0	0	1,5311	1,296	
50	83	83	0	1	1,5301	1,372	
45	65	65	0	2	1,5292	1,450	
40	73	73	0	0	1,5283	1,511	(*)
35	70	70	0	2	1,5274	1,572	
30	34	34	0	0	1,5264	1,632	(*)
25	29	29	0	0	1,5255	1,691	
20	37	37	0	0	1,5245	1,755	(*)
15	41	40,5	1	1	1,5236	1,819	
10	41	41	0	1	1,5226	1,886	
5	38	38	0	0	1,5217	1,949	
39	32	32	0	0	1,5208	1,989	
55	21	21	0	0	1,5198	2,040	
50	26	26	0	1	1,5189	2,080	(*)
45	18	18	0	0	1,5179	2,110	
40	12	12	0	0	1,5169	2,150	
35	5	5	0	1	1,5160	2,190	
30	7	7	0	1	1,5151	2,255	
25	6	6	0	?	1,5141	2,322	} unsicher
20	4	4	0	?	1,5131	2,387	} unsicher

Digitized by Google

Auf Grund dieser Zahlen wird man dem Uranin eine irgendwie nennenswerthe Absorption im Wärmespectrum bis zur Wellenlänge von 2,4 μ unbedingt absprechen müssen, selbst wenn man die hin und wieder, auch nach Berücksichtigung der Unsicherheit, noch verbleibenden sehr geringen Absorptionsbeträge gelten lassen will.

Uebrigens gibt das Bolometer — wie aus dem Beginne der Zahlenreihe ersichtlich — die dem Uranin eigenthümliche Absorption im sichtbaren Theile des Spectrums ganz unzweideutig an, an einer Stelle also, an der die Ausschläge der geringen Wärmestrahlung wegen nur sehr klein sind. Eine nur annähernd gleiche Erscheinung im Gebiete der längeren Wellen wäre mithin nicht zu übersehen gewesen.

Das Resultat darf einigermassen überraschen, da das ausserordentliche Verhalten des Uranins im sichtbaren Spectrum weitere Eigenthümlichkeiten in den tieferen Octaven erwarten liess.

Ich werde zeigen, dass auch die anderen von mir untersuchten fluorescirenden Substanzen in dieser Beziehung ein besonderes Verhalten aufweisen.

2. Eosin.

a) Alkoholische Lösung.

Untersucht wurde eine 100 proc. Lösung. Sie fluorescirte sehr intensiv und zeigte eine deutliche Absorption im Grün.

Schichtendicke $d = 0,5$ mm.

Tabelle III.

δ	a	b	Abs.	$\|\varepsilon\|$	n	λ	Bemerkungen
40′	3,5	1,2	63	8	1,5506	0,476	
35	6	1	83	6	1,5496	0,490	
30	9	2	78	7	1,5487	0,504	
25	13,5	3	78	3	1,5478	0,520	
20	13	4,5	65	1	1,5469	0,535	
15	18	13	28	1	1,5459	0,552	
10	25,5	24	6	1	1,5450	0,571	
5	33	32	3	0	1,5441	0,590	

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
41°	46	46	0	0	1,5432	0,615	
55′	41	41	0	1	1,5423	0,638	
50	20,5	20,5	0	0	1,5413	0,675	(*)
45	29,5	29	2	1	1,5404	0,712	
40	40	40	0	0	1,5395	0,751	
35	54	54	0	0	1,5385	0,792	
30	54	54	0	0	1,5376	0,832	
25	69	69	0	1	1,5367	0,883	
20	83	83	1	0	1,5357	0,942	
15	98,5	97	1	1	1,5348	1,009	
10	85	85	0	0	1,5339	1,072	(*)
5	88	86,5	2	1	1,5329	1,140	
40	94	92	2	1	1,5320	1,212	
55	63,5	58,2	8	0	1,5311	1,296	(*)
50	58.2	53,6	8	0	1,5301	1,372	
45	52,7	44	16	2	1,5292	1,450	(*)
40	57,8	52,5	9	0	1,5283	1,511	
35	55	48	13	1	1,5274	1,572	
30	64	60	6	2	1,5264	1,632	(*)
25	42	38	10	1	1,5255	1,691	
20	51	45	12	1	1,5245	1,755	(*)
15	45,8	42	9	1	1,5236	1,819	
10	34,8	28,8	17	0	1,5226	1,886	
5	31,8	26,8	16	3	1,5217	1,949	
39	26	22	15	1	1,5208	1,989	
55	16	14,3	11	4	1,5198	2,940	
50	16,3	13,5	17	5	1,5189	2,080	
45	20	17	15	2	1,5179	2,110	(*)
40	7,5	7,5	0	(0)?	1,5169	2,150	Beginn d.
35	4	4	0	—	1,5160	2,190	Absorption d.
30	?	?	?	—	1,5151	2,255	Lösungsmitt.

Auch hier zeigt sich zu Anfang eine deutliche Absorption, welche offenbar von der sichtbaren Bande herrührt. Im Uebrigen aber kann von einer Absorption im Sinne einer ausgeprägten Bande, ebenso wie beim Uranin, weiterhin nicht gesprochen werden. Da sich jedoch etwa von der Wellenlänge 1,296 μ an dauernd eine ganz geringe Absorption zeigte, welche sich, durch eine Curve veranschaulicht, als flache Erhebung darstellen würde, so beschloss ich diese Messung, welche übrigens mehrere Male wiederholt wurde, durch eine zweite zu prüfen, indem ich gleichzeitig ein anderes Lösungsmittel wählte, nämlich Wasser.

Bemerkenswerth ist ferner, dass hier (ebenso wie oben beim Uranin), die Galvanometerausschläge von der Wellenlänge 2 μ an, ausserordentlich schnell kleiner werden und bei 2,2 μ

Digitized by Google

bereits so klein sind, dass sie nicht mehr miteinander verglichen werden können. Es rührt dies von dem Beginn einer Absorptionsbande des Lösungsmittels her und stimmt gut mit den Resultaten überein, welche Hr. Julius bei Alkoholen erhalten hat.[1])

Eosin.

b) wässrige Lösung.

Die Lösung fluorescirte nicht so stark, wie die alkoholische, zeigte aber immerhin noch eine ausgesprochene Bande im Grün.

Schichtendicke $d = 0{,}5$ mm.

Tabelle IV.

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
42° 40′	—	—	—	—	1,5506	0,476	
35	2	0,5	75	4	1,5496	0,490	
30	2,5	1	60	4	1,5487	0,504	
25	3	1	67	3	1,5478	0,520	
20	4,5	2	56	1	1,5469	0,535	
15	5	3	40	1	1,5459	0,552	
10	7	7	0	0	1,5450	0,571	
5	3	3	0	1	1,5441	0,590	(*)
41	3	3	0	0	1,5432	0,615	
55	7	7	0	0	1,5423	0,638	
50	9,5	9,5	0	2	1,5413	0,675	
45	14,5	14,5	0	0	1,5404	0,712	
40	22,5	21	7	1	1,5395	0,751	
35	28	28	0	2	1,5385	0,792	
30	38,3	36	6	1	1,5376	0,832	
25	46	45	2	1	1,5367	0,883	
20	57,5	54,5	5	1	1,5357	0,942	
15	66,5	63,5	5	0	1,5348	1,009	
10	106	97	8	1	1,5339	1,072	(*)
5	84,5	80	5	0	1,5329	1,140	
40	84	80	5	0	1,5320	1,212	
55	78	77	1	1	1,5311	1,296	
50	44	44	0	0	1,5301	1,372	Absorption
45	12	12	0	0	1,5292	1,450	des Wassers
40	22	22	0	0	1,5283	1,511	
35	44	44	0	1	1,5274	1,572	
30	47	46	2	1	1,5264	1,632	

1) Julius, Verh. d. Kongl. Akad. d. Wetenschaft (1) **1** Amsterdam 1892; Wied. Beibl. **17.** p. 34. 1893; Handb. der Physik (Winkelmann) Wärmestrahlg. (Graetz) 25. Lieferg. 1895. p. 283. — Das erste Maximum der Alkohole liegt bei etwa 3 μ; die Absorption beginnt jedoch schon weit früher, besonders bei der Dicke der von mir untersuchten Schicht, welche diejenige, mit der Julius arbeitete, um das Doppelte übertraf.

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
40° 25′	44	41	7	2	1,5255	1,691	
20	31	32	−3	3	1,5245	1,755	
15	25	24	4	1	1,5236	1,819	
10	0?	0?	—	—	1,5226	1,886	Absorption des Wassers
5	0	0	—	—	1,5217	1,949	
39	2	2	0	?	1,5208	1,989	
55	4	4	0	1	1,5198	2,040	
50	7	7	0	1	1,5189	2,080	
45	11	9	18	4	1,5179	2,110	?
40	2	2	0	?	1,5169	2,150	
35	1	1	0	?	1,5160	2,190	

Auch hier zeigte sich zu Anfang der Einfluss der sichtbaren Absorption; nur ist er etwas kleiner als bei der alkoholischen Lösung, was übrigens der geringeren Intensität der Fluorescenz gut entsprechen würde.[1]) Eine andere Erscheinung zeigt sich indess bei dieser Reihe, welche bei Angabe der Absorptionsbeträge allein gar nicht mehr sichtbar würde und um derentwillen ich oben darauf hingewiesen habe, wie wichtig unter Umständen auch die Angabe der Galvanometerausschläge werden kann.

Wir beobachten nämlich zwei Ausschlagminima, einmal bei 1,450 μ und dann bei 1,949 μ, an Stellen also, welche gerade der Controle unterworfen werden sollten. Sie konnten offenbar nur vom Einfluss des Wassers herrühren.

Ich hielt mich daher für verpflichtet, auch das Absorptionsspectrum des Wassers bei einer Dicke von 0,5 mm zu untersuchen, obgleich die Lagen, welche die Hrn. Paschen und Aschkinass für die Absorptionsmaxima geringerer und grösserer Wasserschichten gefunden hatten, vortrefflich mit den kleinsten Werthen meiner Ausschläge übereinstimmten. Ich komme später darauf zurück.

Meinem Wunsche, die Resultate der alkoholischen Eosinlösung zu controlliren, konnte also die wässrige Lösung nicht entsprechen, da sie gerade an den wichtigsten Stellen ein verschleiertes Bild gab.

---

1) Die Bande auch den kürzeren Wellen zu abzugrenzen, gelang, ebenso wie bei den vorhergehenden und folgenden Messungen, wegen der Kleinheit der Ausschläge, auch bei dieser Reihe nicht.

Digitized by Google

Ich musste darum eine Beobachtungsmethode anzuwenden suchen, welche voraussichtlich von solchen Störungen frei war und wählte dazu die Vertheilung des fluorescirenden Körpers in einer „festen Lösung", d. h. in erstarrter und eingetrockneter Gelatine. Das Verfahren war folgendes. Eine starke, unter allen Vorsichtsmaassregeln gereinigte und mit Leder und Federweiss polirte Spiegelglasplatte, wurde auf ein Gestell gebracht, das sich horizontal ausnivelliren liess. Wesentlich war das starke und gleichmässig kräftige Einreiben mit Federweiss, das so lange fortgesetzt werden musste, bis die Platte an allen Stellen eine homogene, ganz leichte Trübung angenommen hatte und schräg gegen das Tageslicht gehalten, etwas opalisirte.

Darauf wurde sie mit einer schwachprocentigen Collodiumlösung oder besser noch mit einer Lösung von Kautschuk in Petroleumäther übergossen und darauf durch aufgekittete, dicke Pappstreifen in gleich grosse Quadrate von etwa 6 cm Seite getheilt. In diese Abtheilungen wurde je die gleiche Menge 20 proc. Gelatinelösung eingegossen, welche vorher in einem heissen Wasserbade mehrere Male filtrirt war. Es durfte daher, nach dem Eintrocknen, eine gleiche Dicke der zu untersuchenden Schichten vorausgesetzt werden.

Dieser Gelatinelösung wurde die fluorescirende Substanz zugesetzt und zwar in solcher Menge, dass die Intensität der Fluorescenz ein Maximum wurde; gleichzeitig empfahl sich ein ganz geringer Zusatz von Carbol, um eine Pilzbildung hintanzuhalten.

Das Erstarren dauerte zwei Stunden, das Eintrocknen etwa zwei Tage, während welcher Zeit das Präparat kühl und staubfrei aufbewahrt werden musste. Dann genügte ein leichter Einschnitt mit einem scharfen Messer, um die Schicht sofort zum Abspringen zu veranlassen.

Die Gelatineplatten, welche beiläufig eine Dicke von 0,08 mm hatten, wurden glatt aufgespannt und in die Auswechselvorrichtung vor den Spalt des Spectrometers gebracht. Zur Verwendung gelangte jedesmal eine klare und eine fluorescirende Gelatineschicht. Da sie Neigung zum Werfen zeigten, so wurde darauf geachtet, dass die Bestrahlung nicht unnöthig lange dauerte.

Digitized by Google

Eosin.

c) In fester Lösung. $d = 0{,}08$ mm.

Trotz der Dünne der Schicht zeigte sich eine deutliche Absorption im Grün, welche sich auch in der bolometrischen Messung ausprägte, aber nach dem stark gebrochenen Theile des Spectrums zu nicht mit voller Sicherheit abzugrenzen war.

Tabelle V.

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
42° 50′	1	1	0		1,5524	0,452	unsicher
45	1	1	0		1,5515	0,404	
40	1	1	0		1,5506	0,476	
35	1	1	0		1,5496	0,490	
30	1	1	0		1,5487	0,504	
25	2	1	50	4	1,5478	0,520	
20	2,5	0,5	80	8	1,5469	0,535	
15	3,5	1,5	57	3	1,5459	0,552	
10	5	4,7	6	3	1,5450	0,571	
5	7	7	0	1	1,5441	0,590	
41	10,2	9,8	4	2	1,5437	0,615	
55	14	13,8	1	1	1,5423	0,638	
50	23,2	21,8	3	2	1,5413	0,675	
45	30,3	30,3	0	0	1,5404	0,712	
40	48,6	48	1	0	1,5395	0,751	
35	65,5	65,5	0	0	1,5385	0,792	
30	84	84	0	0	1,5376	0,832	
25	104,7	102,6	2	1	1,5367	0,883	
20	134	134	0	0	1,5357	0,942	
15	158,6	158,6	0	0	1,5348	1,009	
10	176,9	176,9	0	0	1,5339	1,072	
5	186	186	0	0	1,5329	1,140	
40	190	190	0	1	1,5320	1,212	
55	185	185	0	0	1,5311	1,296	
50	175	175	0	0	1,5301	1,372	
45	174	174	0	0	1,5292	1,450	
40	166,3	164,3	2	1	1,5283	1,511	
35	154	154	0	1	1,5274	1,572	
30	138,5	135,7	2	1	1,5264	1,632	
25	126,5	124,5	2	0	1,5255	1,691	
20	108	108	0	1	1,5245	1,755	
15	91	91	0	0	1,5236	1,819	
10	85	85	0	1	1,5226	1,886	
5	78	78	0	0	1,5217	1,249	
39	72	70,5	2	0	1,5208	1,989	
55	44,5	41,8	6	1	1,5198	2,040	
50	41,6	39,6	5	0	1,5189	2,080	
45	36	34,5	4	0	1,5179	2,110	
40	28	28	0	2	1,5169	2,150	
35	27	26	4	1	1,5160	2,190	
30	29	28,3	3	1	1,5151	2,255	(*)

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
25′	27	27	0	1	1,5141	2,322	
20	25,2	23,2	8	2	1,5131	2,389	
15	35	32,2	8	1	1,5122	2,450	(*)
10	28,3	26,3	7	3	1,5113	2,513	
5	20	20	0	0	1,5103	2,575	
38°	17	17	0	1	1,5093	2,625	
55	16	16	0	0	1,5084	2,666	
50	9	9	0	1	1,5074	2,708	

Diese Messungsreihe ist allerdings frei von störenden Nebenerscheinungen; die Ausschläge steigen an und fallen ganz gleichförmig, wie es der spectralen Strahlungsvertheilung durch ein Quarzprisma entspricht, zugleich kann aber auch hier, im reinen Wärmespectrum, von einer irgendwie erheblichen Absorption kaum die Rede sein. Es zeigt sich allerdings von etwa $\lambda = 1{,}5\ \mu$ an, wie bei der alkoholischen Lösung eine ganz geringfügige, flache Erhebung, welche bei ihrem zweifelhaften Charakter jedoch sicher nicht zu der starken, durch Fluorescenz hervorgerufenen, Absorptionsbande im sichtbaren Spectrum in Beziehung gesetzt werden darf. Auch beim Eosin muss also eine Absorption im Gebiete der längeren Wellen bis zu $2{,}7\ \mu$ verneint werden.

Fluorescin.

In fester Lösung.

Der fluorescirende Stoff befand sich gleichfalls in fester Lösung. $d = 0{,}08$ mm.

Tabelle VI.

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
20′	3	3	0	2	1,5469	0,535	
15	4	4	0	1	1,5459	0,552	
10	5	5	0	0	1,5450	0,571	
5	8	7,5	6	3	1,5441	0,590	
41°	12	11,5	4	4	1,5432	0,615	
55	15	14	7	5	1,5423	0,638	
50	23	23	0	1	1,5413	0,675	
45	30	30	0	1	1,5404	0,712	
40	28	26	7	2	1,5395	0,751	(*)
35	37	35	5	1	1,5385	0,792	
30	46,4	44,4	4	0	1,5376	0,832	
25	54,5	52,5	3	0	1,5367	0,883	
20	68	66	3	0	1,5357	0,942	

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	|ε|	n	λ	Bemerkungen
15′	79	75	5	1	1,5348	1,009	
10	78	75	4	0	1,5339	1,072	
5	82	78,5	4	0	1,5329	1,140	
40°	85	80	5	1	1,5320	1,212	
55	84,5	80,5	4	0	1,5311	1,296	
50	79	74,6	6	0	1,5301	1,372	
45	78	74,5	4	1	1,5292	1,450	
40	73	71,5	2	1	1,5283	1,511	
35	67	66	1	2	1,5274	1,572	
30	62	59,5	6	2	1,5264	1,632	
25	55	53	4	0	1,5255	1,691	
20	48,5	46,5	4	0	1,5245	1,755	
15	45,5	44,5	2	0	1,5236	1,819	
10	40	39,5	1	0	1,5226	1,886	
5	37,3	36,8	1	0	1,5217	1,949	
39	35,5	35	1	0	1,5208	1,989	
55	40	39,5	1	1	1,5198	2,040	
50	37	37	0	0	1,5189	2,080	
45	32,3	30,2	7	2	1,5179	2,119	?
40	31	31	0	0	1,5169	2,150	
35	28	28	0	0	1,5160	2,190	
30	27	27	0	0	1,5151	2,255	
25	24	24	0	1	1,5141	2,322	
20	24	24	0	0	1,5131	2,387	(*)
15	20	20	0	0	1,5122	2,450	
10	18	18	0	1	1,5113	2,513	
5	14	14	0	1	1,5103	2,575	
38	13	13	0	0	1,5093	2,625	
55	8	8	0	1	1,5084	2,666	
50	4	4	0	1	1,5074	2,708	

Entsprechend dem optischen Verhalten des Fluorescins ergab die bolometrische Messung ebenfalls keine Absorption der sichtbaren Strahlen. Wenn sich eine dauernde geringfügige Absorption bemerkbar machte, so konnte sie unmöglich von der fluorescirenden Substanz herrühren. Es wurde deshalb noch einmal eine genaue Dickenmessung der Platten vorgenommen, wobei sich die fluorescirende Gelatine um eine Kleinigkeit stärker erwies als die leere. Nachdem neue Platten hergestellt waren — die Messung wurde bei 1,8 μ unterbrochen —, verschwand auch sofort der geringe Absorptionsbetrag.

Das Fluorescin zeigt mithin das gleiche Verhalten wie die vorher untersuchten Substanzen.

Digitized by Google

Aesculin.

$d = 0{,}75$ mm.

Das Absorptionsspectrum des Aesculins ist bereits von Hrn. Wesendonck mit Hülfe der phosphorographischen Methode untersucht worden, indem er erwartete, in der Nähe der Linie *A* im tiefen, bereits unsichtbaren Roth eine starke Absorptionsbande zu finden.[1] Er folgte dabei der v. Lommel'schen Fluorescenztheorie[2], nach welcher das Fluorescenzlicht des Aesculins (eines Körpers der II. Ordnung) als Differenzton zweier Erregungstöne angesprochen werden muss.

Nun absorbirt eine Aesculinlösung Schwingungen mit den Zahlen 725—1100; das Fluorescenzlicht selbst weist Schwingungszahlen von 325—730 auf. Sollen diese Schwingungen Differenztöne darstellen, so hätte man (nach Wesendonck) allerdings eine zweite — indirecte — Absorption durch das Aesculin bei den Schwingungszahlen 370—400, also in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie *A* im tiefen Roth zu erwarten. Wesendonck's Resultat war ein völlig *negatives* und auch meine mit dem Bolometer ausgeführten Versuche lassen, wie aus der abgedruckten kleinen Tabelle zu ersehen ist, keine Spur einer Absorption an der fraglichen Stelle erkennen.

Bemerken will ich hierzu, dass gleiche Differenztöne auch durch gleichzeitiges Erklingen der Farbentöne mit den Schwingungszahlen 725—1100 und 1425—1455 entstanden gedacht werden können, also durch indirecte Erregung ultravioletter Lichtarten. Der Nachweis wäre mithin nicht vom Bolometer, sondern von der photographischen Platte zu erwarten.

Jedenfalls ist das negative Resultat des Hrn. Wesendonck und mein eigenes, d. h. das Fehlen einer Absorptionsbande im tiefen Roth und Ultraroth an und für sich kein Beweis dafür, dass das Fluorescenzlicht des Aesculins (oder der Körper der II. Ordnung) nicht als durch Differenztöne entstanden gedacht werden könne.

---

1) Wesendonck, Wied. Ann. **23.** p. 548. 1884.

2) v. Lommel, Pogg. Ann. **143.** p. 38. 1871; Wied. Ann. **3.** p. 276. 1878; **10.** p. 449 und 631. 1880.

Digitized by Google

Tabelle VII.

δ	a	b	Abs.	$\|\varepsilon\|$	n	λ	Bemerkungen
45′	38	36,5	4	4	1,5404	0,712	
40	55	55	0	0	1,5395	0,751	
35	88	87	1	1	1,5385	0,792	
30	88,8	87	2	1	1,5376	0,832	
25	107,5	104,5	4	1	1,5367	0,883	(*)
20	109	107	2	0	1,5357	0,942	
15	84	83,5	1	1	1,5348	1,009	(*)
10	98	97	1	0	1,5339	1,072	
5	98	97	1	0	1,5329	1,140	
40°	101	100	1	0	1,5320	1,212	(*)
55	98	95	3	1	1,5311	1,296	
50	79,2	74	6	3	1,5301	1,372	
45	20	17,5	12	2	1,5292	1,450	(*)
40	19	19	0	0	1,5283	1,511	

Chlorophyll.

$d = 3{,}2$ mm.

Mit einer Darstellung des thermischen Verhaltens des Chlorophylls möchte ich die Reihe der fluorescirenden Substanzen beschliessen.

Eine bolometrische Untersuchung dieses Körpers versprach eine reichere Ausbeute an positiven Resultaten. Das Absorptionsspectrum ist von mehreren Banden durchzogen, deren letzte sich im hellen Roth etwa zwischen den Linien *C* und *B* findet und daher auf das Bolometer nicht ohne Eindruck bleiben konnte.

Bei dem Versuche, mit dem Bolometer auch die Absorptionsbanden im sichtbaren Spectrum, etwa vom Grün ab, nachzuweisen, stiess ich auf ein Missverhältniss zweier wesentlicher Factoren. Die Wärmeintensität ist im grünen Gebiet noch sehr gering, mithin fallen die Galvanometerausschläge dort klein und unsicher aus. Wurde der Spalt bedeutend erweitert, so verschwand die schon an und für sich sehr verwaschene Bande im Grün völlig. Ein Verstärken der zu untersuchenden Schicht hatte aber wiederum ein erhöhtes Maass von Absorption zur Folge; indess war dies noch der beste Ausweg.

Da das Chlorophyll eine wichtige Rolle in der organischen Welt spielt und sein thermisches Verhalten für den Pflanzen-

Digitized by Google

forscher von Interesse ist, habe ich besondere Mühe auf die Untersuchung dieses Körpers verwandt und die unten angegebenen Zahlen durch wiederholte Versuche möglichst sicher gestellt.

Tabelle VIII.

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
20′	5,5	3	45	5	1,5469	0,535	
15	7,5	3	60	3	1,5459	0,552	
10	10	4,5	55	3	1,5450	0,571	
5	14	4	71	3	1,5441	0,590	
41°	16,5	4	76	0	1,5432	0,615	
55	24	5	79	0	1,5423	0,638	
50	29	9,5	67	2	1,5413	0,675	Ort der Absorptionsbande im sichtb. Spectr. zwischen *C* u. *B*.
45	48	41,5	14	2	1,5404	0,712	
40	58	56	3	1	1,5395	0,751	
35	83	78	6	1	1,5385	0,792	
30	81,5	77,5	5	1	1,5376	0,832	(*)
25	98	96,5	2	1	1,5367	0,883	
20	79,5	76	4	0	1,5357	0,942	
15	93	90	3	0	1,5348	1,009	
10	99,5	98	1	0	1,5339	1,072	
5	97	94,5	3	1	1,5329	1,140	
40°	84	83	1	0	1,5320	1,212	
55	98	96	2	0	1,5311	1,296	
50	82	80	2	0	1,5301	1,372	
45	37	37	0	0	1,5292	1,450	
40	20	20	0	0	1,5283	1,511	Bande des Alkohols?
35	14	14	0	0	1,5274	1,572	
30	21	21	0	0	1,5264	1,632	
25	13	12	8	0	1,5255	1,691	
20	19	18	5	0	1,5245	1,755	
15	29	29	0	0	1,5236	1,819	
10	27	25	7	0	1,5226	1,886	
5	21	15	40	?	1,8867	1,949	unsicher
38°	17	14,5	15	?	1,5208	1,989	

Das Resultat ist in doppelter Beziehung von hohem Interesse, einmal durch das Fehlen einer nennenswerthen Absorption im Ultraroth und dann durch das *überraschende thermische Verhalten des Chlorophylls im sichtbaren Spectrum* (Taf. III Fig. 1).[1])

1) Unterhalb der Curve findet sich an zweiter Stelle eine Darstellung des Absorptionsspectrums, wie es dem Auge erschien; darüber das Wärmespectrum.

Digitized by Google

Bereits v. Lommel hatte die Vermuthung ausgesprochen — soviel mir bekannt ist, auf Grund theoretischer Erwägungen —, dass das Chlorophyll im Ultraroth eine Absorption nicht mehr zeigen könne. Becquerel[1]) hat diese Ansicht mittels der phosphorographischen Methode, späterhin Nichols[2]) mit der Thermosäule bis zur Wellenlänge $\lambda = 1,4\ \mu$ bestätigt. Meine Versuche erweitern das untersuchte Gebiet bis $\lambda = 2,0\ \mu$ mit demselben Resultat; die Stärke der angewandten Alkoholschicht scheint einstweilen ein weiteres Vordringen zu verbieten.

Besonders räthselhaft ist die starke Absorption, welche sich vom Grün bis zum sichtbaren Streifen im Roth erstreckt, ohne dass im Spectrometer an diesen Stellen nur eine Spur von Farbentrübung zu bemerken gewesen wäre. Die Bande zwischen *B* und *C* war dabei sehr intensiv sichtbar, ohne aber bolometrisch aus ihrer Umgebung hervorzutreten. Mit ihr findet die starke Absorption, den ultrarothen Strahlen zu, ein Ende.

Man könnte daran denken, dass sehr starke Chlorophyllschichten auch die gelben und grünen Strahlen absorbiren und dass bei dünneren Schichten die zuerst auftretenden gelben Strahlen sehr intensiv auf das Auge einwirken und daher heller erscheinen mögen, als sie es dem absoluten Betrage nach sind. Das Bolometer würde demnach unparteiischer urtheilen als unser Auge und an Stellen noch Absorptionsbeträge nachweisen, an welchen die überreizten Sehnerven ein sicheres Urtheil über die Lichtintensität verlieren.

Dieser Erklärung steht die Thatsache der deutlichen Sichtbarkeit der Bande im hellen Roth entgegen, welche sich bolometrisch von ihrem Grunde durchaus nicht abhebt.

Wenn ich mich nicht irre, wurde schon früher darauf hingewiesen, dass mit dem Bolometer oder der Thermosäule unsichtbare Banden im Sonnenspectrum nachgewiesen werden könnten. Meine Versuche dürften eine werthvolle Stütze für diese oft angezweifelte Behauptung gebracht haben. Ich begnüge mich damit, an dieser Stelle die Thatsache festzuhalten, ohne auf eine Erklärung einzugehen. Sie würde überdies nur

---

1) H. Becquerel, Ann. de chim. et phys. (5) **30.** p. 38. 1883.
2) Nichols, Phys. Review **1.** p. 1. 1892.

Digitized by Google

schwer zu geben sein, wenn man nicht an den Grundideen der heutigen Naturanschauung rütteln wollte.

Auch mit der Nutzanwendung dieser Ergebnisse auf die Vorgänge im Pflanzenleben möchte ich lieber zurückhalten und den Fachgelehrten die Entscheidung darüber überlassen, mit welchem Recht man das durch Alkohol extrahirte Chlorophyll für den Farbkörper der lebenden Pflanze selbst substituiren darf.

Leider verbot mir die Jahreszeit — die Versuche wurden im Februar unternommen —, die Messungen an den Blättern frischer Gewächse zu wiederholen. Ich weise darauf hin, dass sich besonders einige ausländische Ahornabarten, welche an demselben Stamme weisse und grüne Blätter tragen, für diese interessanten Versuche eignen würden.

Am Schluss dieser Beobachtungen spreche ich das Resultat aus:

Die fluorescirenden Körper, Uranin, Eosin, Fluorescin, Aesculin und Chlorophyll, zeigen im Wärmespectrum bis zur Wellenlänge 2,7 μ keinerlei Absorptionsstreifen.

Eine Chlorophylllösung von 3,2 mm Dicke wies von der sichtbaren Bande im Roth an, den grünen Strahlen zu, ein Gebiet dauernd starker Absorption auf, welche für das Auge unsichtbar war.

Untersuchung von Wasser und Kaliumalaunlösung.

Wasser.

$d = 0,5$ mm.

Die Messungen an einer Wasserschicht wurden zunächst nur in der Absicht unternommen, um die oben bei der Eosinreihe ausgesprochene Vermuthung, die beobachteten Ausschlagminima könnten eine Absorptionserscheinung des Lösungsmittels sein, zu bestätigen. Nebenbei konnte dann die Messung auch dazu dienen, frühere Beobachtungen der Hrn. Paschen[1]) und Aschkinass[2]) zum Vergleich heranzuziehen.

1) Paschen, Wied. Ann. **51.** p. 21. 1894; **52.** p. 216. 1894; **53.** p. 334. 1894.

2) E. Aschkinass, Wied. Ann. **55.** p. 401. 1895.

Digitized by Google

Hr. Julius[1]) hatte das Absorptionsspectrum des Wassers ebenfalls, anfangs mit wenig Glück, untersucht, weil er zu dicke Schichten benutzte, dann aber eine dünnere Kochsalzlösung durchmessen, welche die Absorptionsbanden des Wassers deutlich zeigte.[2])

Breite und Intensität der Absorptionsbanden wachsen natürlich mit der Stärke der untersuchten Schicht. Einzelne Streifen von zarter Structur sind überhaupt erst bei bedeutenden Dicken wahrzunehmen, während dann gleichzeitig die kräftigeren verschwinden, indem sich Wellenberg und Wellenthal der procentischen Absorptionscurve erheben und schliesslich zu einem Niveau völliger Undurchlässigkeit ausgleichen. Unter diesen Umständen kann man verstehen, dass Absorptionscurven derselben, nur verschieden dicken Flüssigkeit, wenig oder gar keine Aehnlichkeit mehr miteinander aufweisen können.

Hr. Aschkinass untersuchte Wasser in Dicken von 0,01, 0,05, 10, 50 und 1000 mm. Es erschien daher die von mir zum Versuche benöthigte Schichtendicke von 0,5 mm nicht ungünstig, da sie einerseits noch eine Vergleichung mit den von Hrn. Aschkinass für eine Dicke von 0,05 mm gefundenen Werthen gestattete, andererseits doch etwas Neues brachte.

In der Aufstellung trat insofern eine Veränderung ein, als nun der Absorptionsbetrag des Wassers gegen die freie Strahlung untersucht, also eine so günstige Anordnung, wie sie bei der Untersuchung der fluorescirenden Substanzen zur Elimination der selectiven Reflexion möglich war, aufgegeben werden musste.

Es wurde daher zunächst eine Quarzplatte von 2 mm Dicke gegen die freie Strahlung untersucht, wobei sich ein bestimmter, nicht zu kleiner Absorptionsbetrag zeigte, der an allen Stellen des Spectrums der nämliche war und zugleich die Werthe für die Reflexion an der Grenze Luft—Quarz und Quarz—Luft enthielt. Eine selective Reflexion zeigte sich an

1) W. H. Julius, Verhandl. d. Kongl. Acad. d. Wetenschaften (Amsterdam) 1. Sct. Del. I. Nr. 1. 1892.

2) Auf phosphorographische Methode hat Becquerel das Wasserspectrum untersucht (Ann. de chim. et phys. **30.** p. 1. 1883), nachdem Abney und Festing dasselbe bereits 2 Jahre früher photographirt hatten (Phil. Trans. **172.** p. 887. 1881.

Digitized by Google

keiner Stelle. Die Reflexionsbeträge an den Grenzen Quarz—Wasser und Wasser—Quarz durften wegen ihrer Geringfügigkeit unbedenklich vernachlässigt werden.

Der Correctionswerth, welcher von den in den folgenden Tabellen enthaltenen Absorptionswerthen zu subtrahiren ist, betrug 13 Proc.

Um locale Störungen möglichst zu vermeiden, wurden diese und die noch folgenden Messungen während der Nacht ausgeführt.

Tabelle IX.

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
41°	8	7	12	2	1,5432	0,615	
55′	13	11	15	1	1,5423	0,638	
50	17	15	12	0	1,5413	0,675	
40	29,5	26,3	11	3	1,5395	0,751	
30	36	30	16	0	1,5376	0,832	
20	68	60,5	11	1	1,5357	0,942	(*)
15	78	69	12	0	1,5348	1,009	
10	84	74	12	0	1,5339	1,072	
5	67,5	59	13	0	1,5329	1,140	(*)
40	67,5	58	14	0	1,5320	1,212	
55	68	56,5	17	1	1,5311	1,296	
50	60	35	42	0	1,5301	1,372	
	67,3	25	63	0	1,5298	1,411	(*)
45	66,5	20	70	0	1,5292	1,450	
	65	20	69	0	1,5288	1,481	
40	61,8	26	58	1	1,5283	1,511	
35	56	33,5	40	1	1,5274	1,572	
30	50	33,4	33	1	1,5264	1,632	
25	45	29,3	35	0	1,5255	1,691	
20	41	24	41	0	1,5245	1,755	
	47	24	49	0	1,5241	1,787	
15	43,5	18	59	0	1,5236	1,819	
	40,5	13	68	0	1,5281	1,853	
10	39	5	87	0	1,5226	1,886	
	38	2,8	93	1	1.5222	1,918	
5	36,5	1,7	95	0	1,5217	1,949	
	35	1,7	95	0	1.5213	1,969	
39	32,5	2,2	93	0	1.5208	1,989	
55	33	5,3	84	1	1,5198	2,040	
50	38	10	74	0	1,5189	2,080	(*)
45	34	11	68	0	1,5179	2,110	
40	27,5	9	67	0	1,5169	2,150	
35	25	7	72	0	1,5160	2,190	
30	23,5	4,5	81	2	1,5151	2,255	
25	22	2	91	0	1,5141	2,322	
20	19,7	1	95	?	1,5131	2,387	
15	18	0,5	97	0	1,5122	2,450	

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
10′	16	0	100	—	1,5113	2,513	
5	13	0	100	—	1,5103	2,575	
38°	14	0	100	—	1,5093	2,625	
55	10	0	100	—	1,5084	2,666	

Wie man sich durch Vergleich leicht überzeugen kann, decken sich die Ausschlagminima der Eosinreihe mit den Absorptionsmaximis der Wasserreihe absolut. Es dürfte mithin bewiesen sein, dass die Störungen allein vom Lösungsmittel herrührten.

Ebenfalls eine vortreffliche Uebereinstimmung ergiebt sich mit den Angaben des Hrn. Aschkinass, dessen charakteristische Absorptionscurve für Wasser ($d = 0{,}05$ mm) der meinigen ausserordentlich ähnelt. Dass sie etwas niedriger als die hier gegebene erscheint, erklärt sich hinlänglich aus der verschiedenen Dicke der untersuchten Schicht (Taf. III Fig. 2).

Hr. Aschkinass gibt die ersten beiden Absorptionsmaxima zu $\lambda = 1{,}05\ \mu$ (breitere Bande) und $1{,}94\ \mu$ (schmälere Bande) an, was sich mit meinen Werthen zu $\lambda = 1{,}45\ \mu$ und $1{,}94\ \mu$ sehr gut verträgt. Nicht so gute Uebereinstimmung lässt sich mit den Messungen des Hrn. Paschen herstellen, welcher die Lage der Maxima zu $\lambda = 1{,}513\ \mu$ und $2{,}055\ \mu$ angiebt.

Um die Zwischenmessung am Wasser nach der praktischen Seite zu verwerthen, beschloss ich im Anschluss eine concentrirte Alaunlösung in gleicher Schichtendicke zu untersuchen.

Man ist noch vielfach der Ansicht, eine Alaunlösung gäbe als Kühlung in Projectionsapparaten, Mikroskopen etc. bessere Resultate als reines Wasser.

Diese Ansicht ist bereits widerlegt worden. Da meines Wissens jedoch eine spectrale Messung der Durchstrahlungsbeträge für Alaunlösung noch nicht vorliegt, so lasse ich hier die Tabelle folgen.[1]

Die Lösung war bei 20° C. concentrirt.

1) Allerdings sind bereits von Nichols Kaliumalaunlösung und Natriumalaunlösung mit einer Thermosäule spectral untersucht worden. Er gelangte indess nur bis zur Wellenlänge $\lambda = 1{,}4\ \mu$, ohne eine Verminderung der Diathermansie zu bemerken. Weiteres Vordringen um $0{,}05\ \mu$ hätte ihn die erste Absorptionsbande finden lassen (Phys. Rev. **1.** p. 1. 1892).

Digitized by Google

Tabelle X.

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
41°	6	5,2	12	0	1,5432	0,615	
50′	12	10,2	15	0	1,5413	0,675	
40	24	21	12	0	1,5395	0,751	
30	31	28	10	0	1,5376	0,832	
20	45,5	39	14	1	1,5357	0,942	
10	52	45,5	12	1	1,5339	1,072	
40	55,5	47	15	1	1,5320	1,212	
55	64	53	17	0	1,5311	1,296	
50	64	37,5	41	1	1,5301	1,372	
	57,5	22	62	1	1,5298	1,411	
45	61	18	70	1	1,5292	1,450	(*)
	63,5	20	69	1	1,5288	1,481	(*)
40	62	26	58	0	1,5283	1,511	
35	59	33	44	0	1,5274	1,572	
30	53	33,5	37	1	1,5264	1,632	
25	48,5	29	40	1	1,5255	1,691	
20	42,5	22	48	1	1,5245	1,755	
	43,5	21,8	50	0	1,5241	1,787	
15	41	17	59	0	1,5236	1,819	
	39,7	11	72	1	1,5281	1,853	
10	37	4	89	0	1,5226	1,886	
	35,5	2,4	93	1	1,5222	1,918	
5	32	1,4	96	0	1,5217	1,949	
	31	1,4	95	0	1,5213	1,969	
39	30,5	2,5	92	2	1,5208	1,989	
55	28	4	86	1	1,5198	2,040	
50	30,5	7,7	75	1	1,5189	2,080	(*)
45	29,1	8,2	72	1	1,5179	2,110	
40	24	7,4	69	0	1,5169	2,150	
35	23	6	74	0	1,5160	2,190	
30	22,5	4	82	1	1,5151	2,255	
25	21	2,6	88	2	1,5141	2,322	
20	18,3	1	95	?	1,5131	2,387	
15	17	?	100?	?	1,5122	2,450	
10	15,5	—	100	—	1,5113	2,513	
5	12	—	100	—	1,5103	2,575	

Ein Commentar zu dieser Reihe ist überflüssig. Die Absorptionscurve ist mit der des Wassers völlig identisch (Taf. III Fig. 2), mithin sind nicht nur die Durchstrahlungsbeträge beider Flüssigkeiten überhaupt, sondern auch die spectralen Vertheilungen derselben einander gleich. Man könnte sagen, dass für grössere Wellenlängen die Uebereinstimmung nicht fortzubestehen brauchte. Das ist möglich, obwohl unwahrscheinlich und kommt zudem praktisch nicht in Betracht, da Apparate, welche mit Kühlungen ausgerüstet

Digitized by Google

sind, Glaslinsen besitzen, welche grössere Wärmewellen absorbiren.

Interessant wäre aber die Untersuchung einer festen Alaunplatte gleicher Dicke gewesen, von der eine andere Absorptionsfähigkeit vorauszusetzen war. Es ist mir indess nicht gelungen, trotz vieler Bemühungen, eine Alaunplatte von 0,5 mm Stärke zu erhalten, da auch Steeg & Reuter sich ausser Stande erklärten, eine Platte so dünn abzuschleifen, ohne das spröde Material zu zerbrechen.

Sollte es mir dennoch gelingen, eine Platte von den vorausgesetzten Dimensionen zu erhalten, so werde ich diese Messung nachholen.

Absorptionsspectra von Oelen.

Aetherische Oele.

Die ätherischen Oele zeigen wenig Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung; zudem wird ihre Untersuchung durch den Umstand sehr erschwert, dass sie meist noch Gemenge von verschiedenen Oelen sind, deren Trennung schwierig ist.

Da mir eine Sammlung ätherischer Oele aus der Fabrik von H. König (Leipzig) zur Verfügung stand, welche sehr rein dargestellt waren, lag für mich die Veranlassung nahe, ihre Wärmeabsorption zu prüfen.

Es wurden zunächst nur solche ätherische Oele untersucht, welche lediglich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und nach ihren charakteristischen Vertretern Terpene oder Camphene genannt werden. Sie werden meist aus dem Holze oder den Beeren der Coniferen gewonnen und bilden eine Gruppe, deren Glieder nach der Formel C_5H_8 oder $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt sind. Sie bilden, auf Papier gebracht, einen Fettfleck, welcher jedoch wieder auftrocknet und verschwindet, ein Zeichen, dass man es mit einem reinen, noch unverharzten ätherischen Oele zu thun hat. Sie dürfen ebenso zwischen die Fingerspitzen gebracht und verrieben nicht im Geringsten kleben.

Eine zweite Gruppe ätherischer Oele, welche gleichfalls untersucht wurde, besteht ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch aus Sauerstoff. Es sind in der Hauptsache Oele aus

Digitized by Google

dem Körper der Labiaten, welche dieselben äusseren Merkmale wie die sauerstofffreien aufweisen.

Von jeder Gruppe standen mehrere Vertreter zur Verfügung. Einzelne Oele waren sogar in mehreren Sorten vorhanden und von der Fabrik durch Nummerirung unterschieden.

Ich wählte zu den Versuchen die klarsten und frischesten aus.

Verfahren wurde ebenso wie bei der Untersuchung des Wassers, d. h. die Oele wurden zwischen Quarzplatten gebracht und gegen die freie Strahlung untersucht. Es ist also auch hier die Correctur — 13 Proc. an den Absorptionswerthen der Tabellen anzubringen.

Da die Benutzung des Sauerstoffgebläses sich wegen des hohen Verbrauches an Sauerstoff sehr kostspielig stellte, so versuchte ich als neue Wärmequelle eine modificirte Křižikbogenlampe von 15—20 Amp. Stromstärke anzuwenden. Sie brannte jedoch nicht constant genug, um zu anderen als vorbereitenden und orientirenden Messungen Verwendung zu finden. Ich halte indess einen passend construirten Handregulator, der unter genauer Beobachtung eines empfindlichen Ampèremeters verständig bedient wird, für durchaus zweckmässig. Leider fehlte mir die Zeit, eine solche Construction zur Ausführung zu bringen.

a) Sauerstofffreie ätherische Oele.

1. Raffinirtes französisches Terpentinöl.

$d = 0{,}75$ mm.

Das Oel war vollkommen wasserklar und zeigte zu Anfang keine Absorption. Es mögen daher die Angaben der Werthe von 10 zu 10 Minuten bis zur Wellenlänge $\lambda = 1{,}2\ \mu$ zur Orientirung genügen.

Die Absorption, im Anfange sehr gering und zweifelhaft, wird stärker bei der Wellenlänge $1{,}36\ \mu$ und steigt dann rasch, um bei $\lambda = 1{,}69\ \mu$ ihr erstes Maximum zu erreichen. Darauf sinkt die Absorptionscurve (Taf. III Fig. 3) wieder herab (jedoch nicht mehr bis zum Anfangsniveau) und steigt dann bei $\lambda = 2{,}1\ \mu$ wiederum sehr steil an bis zur Wellenlänge $2{,}255\ \mu$, wo sie culminirt. Darauf folgt eine langsam stetige Abnahme.

Digitized by Google

Tabelle XI.

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
41°	5	4,5	10	10	1,5432	0,615	
50′	15,5	14,5	7	1	1,5413	0,675	
40	27,5	25	9	2	1,5395	0,751	
30	50,5	44,5	12	0	1,5376	0,832	
20	74	67,5	9	1	1,5357	0,942	
10	84,7	72,7	14	4	1,5339	1,072	
40°	{87,7	72	17	2}	1,5320	1,212	
	{96	86	10[1])	2}			
55	90	80,5	11	1	1,5311	1,296	
50	87,3	76,3	13	1	1,5301	1,372	
45	87,5	75,5	14	1	1,5292	1,450	
40	62	55,7	10	0	1,5283	1,511	
35	86,5	76,5	12	2	1,5274	1,572	(*)
30	76,5	57	25	0	1,5264	1,632	
	71	44,5	37	0	1,5260	1,662	
25	64,5	38	41	0	1,5255	1,691	
	56	35,5	37	1	1,5250	1,723	
20	47,5	32	33	2	1,5245	1,755	
15	34	26,5	22	2	1,5236	1,819	
10	35,5	26,2	21	1	1,5226	1,886	
5	29,5	23	22	1	1,5217	1,949	
39	45	35,7	21	1	1,5208	1,989	(*)
55	40	31,5	21	1	1,5198	2,040	
50	37,5	28,5	24	0	1,5189	2,080	
45	33	23,8	28	1	1,5179	2,110	
	28	18,5	34	2	1,5174	2,130	
40	38	18	53	0	1,5169	2,150	(*)
	41,3	14,2	66	0	1,5165	2,170	(*)
35	37,2	7,9	79	1	1,5160	2,190	
30	33,2	5,7	83	1	1,5151	2,255	
25	30,5	7,8	74	0	1,5141	2,322	
20	25,8	7	73	0	1,5131	2,387	
15	22	6	73	0	1,5122	2,450	
10	20,5	6	71	0	1,5113	2,513	
5	14	4	71	0	1,5103	2,575	
38	16	5,6	65	1	1,5093	2,625	(*)
55	11	4,1	63	1	1,5084	2,666	
50	7	3	57	?	1,5074	2,708	

Die äusserst charakteristische Curve behielt bei mehrfach wiederholten Messungen stets gleiche Form.

Will man die durch die Quarzplatten absorbirte Strahlung in Anrechnung bringen, so ändert man dadurch an der Gestalt der Curve nichts, sie sinkt nur auf ein tieferes Niveau. Es ist eine solche Correctur an derselben nicht vorgenommen

1) Die Zahl stammt aus einer späteren Messung.

Digitized by Google

worden, weil sich dann zu Anfang geringe negative Ordinatenbeträge gezeigt hätten, welche natürlich auf Messungsfehlern beruhen.

2. Oleum juniperi e baccis.
Wachholderöl.
$d = 0{,}45$ mm.

Die zur Untersuchung vorliegende Oelprobe erwies sich als in geringem Maasse verharzt.

Dem Zustande der Verharzung gehen bei längerer Aufbewahrung alle ätherischen Oele entgegen, indem sie Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und einen Theil davon in Ozon umwandeln. Sie nähern sich aber dabei durchaus nicht der Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele, es bildet sich vielmehr bei diesem Vorgang ein neuer Körper, das Harz.

Es war für mich von Interesse zu erfahren, ob eine geringe Verharzung eines sauerstofffreien Oeles auf die Absorption von Einfluss sein würde.

Das Oel war aus den Beeren des Wachholders gewonnen und von der Fabrik mit der Marke I versehen. Es zeigte eine lichte Bernsteinfarbe.

Tabelle XII.

δ	a	b	Abs.	$\lvert\varepsilon\rvert$	n	λ	Bemerkungen
40°50′	32,7	27	17	5	1,5413	0,675	
45	42	34	19	2	1,5404	0,712	
40	52,5	46	12	1	1,5395	0,751	
35	56	54,5	2	2	1,5385	0,792	
30	77	72	6	2	1,5376	0,832	(*)
25	98,3	89	9	4	1,5367	0,883	
20	96	87	9	2	1,5357	0,942	(*)
15	108	99,3	8	1	1,5348	1,009	
10	75,5	69,3	8	4	1,5338	1,072	
5	91,8	81,8	11	4	1,5323	1,140	(*)
40	60	53	12	10	1,5320	1,212	(*)
55	66	58,7	11	5	1,5311	1,296	
50	84,3	74	12	1	1,5301	1,372	
45	84,5	73,5	13	0	1,5292	1,450	
40	79,3	70	12	2	1,5283	1,511	
35	75,5	65,5	13	0	1,5274	1,572	
30	69	53	23	0	1,5264	1,632	
	86	62	28	0[1]	1,5260	1,662	
25	61	43	29	4	1,5255	1,691	
	78,5	53	32	1[1]	1,5250	1,723	

1) Diese Werthe sind aus einer späteren Messung hier eingesetzt.

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
20′	73	58,3	20	2	1,5245	1,755	
15	64	54	16	0	1,5236	1,819	
10	58,5	47,5	19	0	1,5226	1,886	
5	45,5	35	23	2	1,5217	1,949	
39	43	33	23	0	1,5208	1,989	
55	36	25	30	0	1,5198	2,040	
50	30	22	27	0	1,5189	2,080	
45	27,5	17,5	36	0	1,5179	2,110	
40	27	13	52	0	1,5169	2,150	
35	24	5,5	77	0	1,5160	2,190	
30	25,5	7,5	71	0	1,5151	2,255	(*)
25	21,5	7	77	1	1,5141	2,322	
20	19,5	6	69	2	1,5131	2,387	
15	18,5	6,5	65	2	1,5722	2,450	
10	14	4	64	0	1,5113	2,513	
5	13	4	69	0	1,5103	2,575	
38	20	9	55	2	1,5093	2,628	(*)
55	16	7	56	0	1,5084	2,666	
50	6,3	3,2	49	?	1,5074	2,708	
45	4	?	?	?			

Der Verlauf der Absorptionscurve (Taf. III Fig. 5a) ist identisch mit der des Terpentinöls und von dem Einfluss der leichten Verharzung ist nichts zu bemerken. Um jedoch ganz sicher zu gehen und zugleich, um die Zuverlässigkeit meines Bolometers zu prüfen, liess ich dieser Messung noch eine zweite bei grösserer Schichtendicke folgen.

Oleum juniperi e baccis.

$d = 0{,}9$ mm.

Tabelle XIII.

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
41°	8	7	12	0	1,5432	0,615	
55′	15	14	7	0	1,5423	0,638	
50	23	21	9	3	1,5413	0,675	
45	31	27,5	11	2	1,5404	0,712	
40	45	40,5	10	1	1,5395	0,751	
35	63	57	9	0	1,5385	0,792	
30	78	73	6	0	1,5376	0,832	
25	76	67,3	11	2	1,5367	0,883	
20	64,7	58,3	10	4	1,5357	0,942	(*)
15	81	77,5	4	1	1,5348	1,009	
10	93,5	85	9	1	1,5339	1,072	
5	99,5	85,5	14	2	1,5329	1,140	
40	106,5	97	9	3	1,5320	1,212	
55	106,5	98	8	0	1,5311	1,296	
50	70,5	60,5	14	0	1,5301	1,372	(*)

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
45′	87,3	72,3	17	4	1,5292	1,450	
40	79	70	11	1	1,5283	1,511	
35	76,7	64,3	16	1	1,5274	1,572	
30	67	45	33	0	1,5264	1,632	
	63,5	34,5	46	0	1,5260	1,662	
25	59,5	30,5	49	0	1,5255	1,691	
	70,5	41	42	0	1,5250	1,723	(*)
20	66	44	43	0	1,5245	1,755	
15	74,3	52	30	1	1,5236	1,819	(*)
10	69	47,5	31	1	1,5226	1,886	
5	68	45	34	0	1,5217	1,949	
39°	59,5	39	34	1	1,5208	1,980	
55	52,5	30	43	1	1,5198	2,040	
50	48	24	50	0	1,5189	2,080	
45	46,3	21,7	53	2	1,5179	2,110	
40	42,3	10,5	75	0	1,5169	2,150	
	40	9	78	0	1,5165	2,170	
35	37,5	3,5	91	0	1,5160	2,190	
	39	4	90	0	1,5156	2,223	(*)
30	36	4	89	0	1,5151	2,255	
25	35,3	6	83	0	1,5141	2,322	
20	30	5	83	0	1,5131	2,387	
15	27	5	81	0	1,5122	2,450	
10	24,3	4	84	0	1,5113	2,513	
5	19	3	84	1	1,5103	2,575	
38	18	4	78	1	1,5093	2,625	
55	12,7	3	77	0	1,5084	2,666	
50	8,2	3,5	57	2	1,5074	2,708	

Diese wie die vorangehende Messungsreihe stimmen in ihren Anfangswerthen nahezu überein, bez. schwanken diese um denselben Mittelwerth. Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man dem Wachholderöl bis zur Wellenlänge 1,55 μ eine nennenswerthe Absorption abspricht und die Curve als gerade sanft ansteigende Linie darstellt. Von $\lambda = 1,55\ \mu$ an erhebt sie sich über die zur Schichtendicke 0,45 mm gehörige Curve, indem sie überall ihre Gestalt nachahmt (Taf. III Fig. 5b). Die Curven berühren oder schneiden sich durchaus nicht und geben einen guten Beweis für die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit des Bolometers.

b) Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

1. Oleum rosmarini.

$d = 0,75$ mm.

Vom Rosmarinöl lagen zwei Sorten vor, die eine aus französischen, die andere aus italienischen Pflanzen hergestellt. Beide gelangten in derselben Schichtendicke zur Untersuchung.

Digitized by Google

Tabelle XIV.

a) Oleum rosm. italic. — b) Oleum rosm. gallic.

δ	a	b	Abs.	ε	Bemerkungen	λ	n	a	b	Abs.	ε	Bemerkungen
41°	12	10,5	12	4		0,615	1,5432	17,3	14,7	15	2	
55′	15	14,5	3	3		0,638	1,5423	26,5	23	15	0,5	
50	19,3	17,6	9	4		0,675	1,5413	40	38	5	0	
45	18,5	17	8	2		0,712	1,5404	56,5	50	11	0,5	
40	50,3	44	12	3	Aenderung in der Brennerstellung	0,751	1,5395	77	70,5	8	0	
35	57	47	17	0		0,792	1,5385	97,5	89,5	8	0	
30	66	61	8	1		0,832	1,5376	81,3	74,3	9	1	
25	73	65,7	10	4		0,883	1,5367	91,3	81,7	11	1	
20	78	70,3	6	6		0,942	1,5357	97,3	90,7	7	1	
15	81	72	11	1		1,009	1,5348	100,5	89	11	0	
10	81,3	74,3	9	2		1,072	1,5339	108	96	11	1	
5	99,5	87,5	12	0		1,140	1,5320	102	90	12	0	
40	103,5	90,5	12	0		1,212	1,5329	97,5	89	9	0	
55	103,5	91,5	12	0		1,296	1,5311	92,5	84	9	0	
50	93	82	12	0		1,372	1,5301	81,5	71	13	2	
45	92,5	78,5	14	1		1,450	1,5292	75	65,5	13	0	
40	88	76	14	1		1,511	1,5283	70,5	62	12	0	
35	83	72	13	0		1,572	1,5274	62,5	55	12	0	

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	ε	Bemerkungen	λ	n	a	b	Abs.	ε	Bemerkungen
30′	73	60	13	0		1,632	1,5264	56,5	43	24	0	
25	66	38,5	42	0		1,691	1,5255	50,5	32	32	0	
20	59	42	29	0		1,755	1,5245	44,7	32,3	31	2	
15	49,7	36,7	26	2		1,819	1,5236	43	32,5	24	0	
10	44,5	33	26	0		1,886	1,5226	53	38,5	27	0	(*)
5	41,5	32	23	0		1,949	1,5217	48,5	36,5	26	0	
39	44,5	33	26	1	(*)	1,989	1,5208	48,5	35,5	27	0	
55	39	28	28	1		2,040	1,5198	55	40	27	0	(*)
50	37	25,5	31	1		2,080	1,5189	45,5	30	33	2	
45	34	23	32	2		2,110	1,5179	38,5	25	35	0	
40	27	11,5	57	1		2,150	1,5169	32,3	14	57	0	
35	26,5	4,2	84	2		2,190	1,5160	34	6,5	81	2	
30	24,5	4	84	1		2,255	1,5151	29,5	6	80	0	
25	26,5	5	81	1	(*)	2,322	1,5141	27	5,5	80	1	
20	22,5	4	82	1		2,387	1,5131	28,5	5,5	81	2	
15	19,5	4,7	76	1		2,450	1,5122	24,5	5,5	78	1	
10	16,5	4	76	2		2,513	1,5113	19,7	7	64	3	
5	18	4,5	75	3	(*)	2,575	1,5103	21	5,7	73	4	(*)
38	13	4	69	3		2,625	1,5093	17,5	5,5	69	3	
55	12	4	67	?		2,666	1,5084	16,5	5,5	67	2	
50	6,5	3	54	?		2,708	1,5074	8,5	2,5	71	3	

Digitized by Google

Ich durfte gespannt sein, inwiefern sich der Gehalt an Sauerstoff bemerklich machen würde. Er konnte die an den sauerstofffreien Oelen beobachteten Banden verstärken oder schwächen, deren Lage verändern oder endlich neue Banden hervorrufen.

Die Absorptionscurven beider Oele stimmen nicht völlig überein (Taf. III Fig. 6). Bei Oleum rosm. gallic. zeigt sich die erste Bande schwächer und breiter. Dieses Resultat stammt aus mehreren Versuchen und die Differenz beider Curven ist an dieser Stelle so gross, dass ich sie nicht auf Kosten von Messungsfehlern zu setzen wage. Von Bedeutung ist, *dass die Curve mit der der sauerstofffreien Oele gleich läuft* und dass der Sauerstoffgehalt des Rosmarinöls sie durchaus nicht verändert hat. Eine geringe Abnahme der Maximalwerthe erwies sich als Folge einer Aenderung in der Schichtendicke. Die weiterhin untersuchten sauerstoffhaltigen Oele zeigen diese Erscheinung nicht mehr.

2. Oleum lavendulae.

$d = 0,75$ mm.

Das Lavendelöl war in drei verschiedenen Sorten vorhanden; zur Untersuchung gelangte die hellste.

Tabelle XV.

δ	a	b	Abs.	$\|\varepsilon\|$	n	λ	Bemerkungen
41°	16,7	14,6	12	4	1,5432	0,615	
55′	27	19,5	23		1,5423	0,638	
50	28,7	24,5	10	2	1,5413	0,675	
45	34,7	30,3	12	3	1,5404	0,712	
40	52,5	46.5	11	0	1,5395	0,751	
35	68	61,5	9	0	1,5385	0,792	
30	87	78	10	1	1,5376	0,832	
25	81,7	74,3	9	2	1,5367	0,883	
20	89	76,5	14	1	1,5357	0,942	(*)
15	79	72,3	8	2	1,5348	1,009	
10	72	66,5	8	0	1,5339	1,072	
5	73	64	12	1	1.5329	1,140	
40	84,3	75,3	11	3	1,5320	1,212	(*)
55	77,3	65,5	15	1	1,5311	1,296	
50	73,7	62	16	1	1,5301	1,372	
45	75	62,5	17	0	1,5292	1,450	
40	72,5	63,5	12	0	1,5283	1,511	
35	68	57,5	16	0	1,5274	1,572	
30	71,3	55,7	22	2	1,5264	1,632	(*)
	68,7	44,3	35	2	1,5260	1,661	
25	74,5	45,5	39	0	1,5255	1,691	(*)
	73	45,7	37	3	1,5250	1,723	
20	64,5	47,5	26	2	1,5245	1,755	

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
15′	60,3	48	20	1	1,5236	1,819	
10	57,3	45,3	21	3	1,5226	1,886	
5	55,5	41	26	1	1,5217	1,941	
39°	58	45,5	22	0	1,5208	1,989	(*)
55	51,7	34,7	33	1	1,5198	2,040	
50	44	28	36	0	1,5189	2,080	
45	39	24,5	37	0	1,5179	2.110	
	35	21,5	39	0	1,5174	2,130	
40	34	14	59	0	1,5169	2.150	
	31	8,5	73	1	1,5165	2,170	
35	39	7,7	80	2	1,5160	2,190	
30	37	6,7	82	1	1,5151	2,255	
25	32,5	8	75	1	1,5141	2,322	
20	29,7	7,5	75	1	1,5131	2,387	
15	25,3	6,8	73	2	1,5122	2,450	
10	21	7,5	64	1	1.5113	2.513	
5	18	6,7	63	2	1,5103	2,575	
38	15	5,2	65	2	1.5093	2,625	
55	14,5	7	52	1	1,5084	2,666	
50	8	3,5	41	5	1,5074	3,708	

Die Messung am Lavendelöl bestätigt das oben Gesagte. Auch hier zeigt sich von einem Einfluss des Sauerstoffs nichts. Die Curve hat wiederum an derselben Stelle den kleinen vorgelagerten Berg mit der darauf folgenden äusserst charakteristischen hohen und steilen Klippe.

3. Oleum sassafras verum.

$d = 0{,}75$ mm.

Das kostbare Oel war trotz langer Aufbewahrung noch in bestem Zustande und gab, auf einem heissen Platinblech verdunstet, nicht den geringsten Rückstand. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Vertretern dieser Gruppe zeigte es eine tiefbraune Farbe.

Tabelle XVI.

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
41°	10,2	8,2	20	3	1,5432	0,615	
55′	15	11,5	23	3	1,5423	0,638	
50	23	19,5	15	2	1,5413	0,675	
45	32	29,5	8	1	1,5404	0,712	
40	29	27,4	5	5	1,5395	0,715	(*)
35	37,5	35	7	2	1,5385	0,792	
30	54	49	9	2	1,5376	0,832	
25	61,6	57	7	4	1,5367	0,883	

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
20′	72	62,5	13	1	1,5357	0,942	
15	62.5	57	9	0	1,5348	1,009	(*)
10	71	63	11	0	1,5339	1,072	
5	63,7	59,3	7	1	1,5329	1,140	
40°	83	76	8	0	1,5320	1,212	(*)
55	79	74	6	0	1,5311	1,296	
50	73,5	67,5	8	0	1,5301	1,372	
45	66,5	62,5	6	1	1,5292	1,450	
40	65,7	59	10	0	1,5283	1,511	
35	59	51,5	13	1	1,5274	1,572	
30	67,5	47,5	30	1	1,5264	1,632	(*)
	59	39,5	33	0	1,5260	1,661	
25	63,5	44	31	0	1,5255	1,691	
	71	53	25	0	1,5250	1,723	(*)
20	68	51,5	24	0	1,5245	1,755	
15	57	47,2	17	1	1,5236	1,819	
10	53,2	45	13	0	1,5226	1,886	
5	52	43,5	16	1	1,5217	1,949	
39	45	35,3	21	2	1,5208	1,989	
55	43,5	33,5	23	2	1,5198	2,040	
50	49	29,5	40	1	1,5189	2,080	(*)
45	42,7	23	46	2	1,5179	2,110	
40	41	13,7	67	0	1,5169	2,150	
35	39	9,5	76	0	1,5160	2,190	
30	44	10,5	76	1	1,5151	2,255	(*)
25	39	9,5	76	1	1,5141	2,322	
20	35,5	10	72	1	1,5131	2,387	
15	30,5	9	70	1	1,5122	2,450	
15	28,5	8	72	1	1,5113	2,513	
5	20	5,2	74	1	1,5103	2,575	
38	17	7	59	0	1,5093	2,625	
55	16,5	7,5	55	1	1,5084	2,666	
50	8,5	4,2	51	2	1,5074	2,708	

Die Messung am Sassafrasöl bestätigt die am Lavendel- und Rosmarinöl gemachten Beobachtungen. Die Absorptionscurve verläuft in gleichem Sinne (Taf. III Fig. 4).

Allerdings zeigt sich eine ganz geringe Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums den grösseren Wellenlängen zu, nämlich um etwa 0,03 μ. Einen Einfluss des Sauerstoffgehaltes vermag ich indess hierin nicht zu erblicken, da sowohl das Rosmarinöl wie das Lavendelöl keine Spuren einer Verschiebung erkennen lassen.

Auch die zweite Absorptionsbande weist zwar keine Verschiebung des Maximums auf, zeigt aber eine geringere Verbreiterung nach der Seite grösserer Schwingungszahlen. Auch

Digitized by Google

dieser Betrag ist sehr gering und mag der Vollständigkeit halber erwähnt sein, ohne dass ich ihm irgend eine Bedeutung zusprechen möchte. Man stelle sich nur die Curve so auf einen getönten Streifen projicirt vor, dass dessen Schattirung um so dunkler ausfällt, je stärker die Absorption ist. Es kommt dann durch Hell und Dunkel ein Bild des Wärmespectrums zu Stande, wie es ein Auge empfinden würde, das für trägere Aetherschwingungen empfänglich wäre.

Man wird dann erkennen, dass die Verschiebung eines Maximums um 0,03 μ, hervorgerufen durch einen Absorptionsbetrag, welcher sich auf Kosten des nachfolgenden Werthes um nur 2 Proc. vergrössert hat, gar nicht in die Erscheinung treten würde.

Die bei der Messung der ätherischen Oele gefundenen *Resultate* fasse ich in folgenden Sätzen zusammen:

Bis zur Wellenlänge 2,7 μ zeigen alle von mir untersuchten ätherischen Oele zwei Maxima der Absorption, welche, miteinander durch einen Streifen geringer Absorption verbunden, immer die gleiche Lage aufweisen. Während bis zur Wellenlänge 1,55 μ keine nennenswerthe Absorption stattfindet, zeigt sich von $\lambda = 1,55\ \mu$ an der Einfluss der ersten (schwächeren) Bande, welche bei $\lambda = 1,69\ \mu$ ihr Maximum erreicht und nach beiden Seiten nahezu gleichmässig an Intensität verliert. Die zweite (intensivere) Bande ist bedeutend breiter und gelangt schnell an Kraft zunehmend, bei $\lambda = 2,2\ \mu$ zu einem Maximum, um dann bis zu $\lambda = 2,7\ \mu$ nur wenig an Stärke einzubüssen.

Der Gehalt an Sauerstoff bringt keine bemerkbare Veränderung hervor.

Auf die wenig zahlreichen Vertreter einer dritten Gruppe ätherischer Oele, welche ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Schwefel enthalten, möchte ich noch hinweisen. Sie stammen aus dem Körper der Lauchgewächse und zeichnen sich durch ihre Schärfe aus. Es sind Verbindungen des Radicals Allyl (C_3H_5) complicirter Natur. Als Beispiele mögen das Knoblauchöl (Schwefelallyl) und das ätherische Senföl [dem Rhodanallyl (Schwefelcyanallyl) (C_3H_5CNS) iso-

Digitized by Google

mer] erwähnt sein. Ihre Untersuchung dürfte sich vielleicht lohnen.

Meine Bemühungen, das einzige feste ätherische Oel, den Campher, zu untersuchen, scheiterten völlig, da es mir nicht gelang, ihn in brauchbarer Plattenform zu erhalten oder herzustellen.

c) Fette Oele (Fette).

Olivenöl.

$d = 0{,}75$ mm.

Die Fette, obwohl der Hauptsache nach ebenfalls aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, zeigen in ihrer chemischen Zusammensetzung keine Aehnlichkeit mit den ätherischen Oelen. Sie werden aus dem Thierkörper (z. B. Leberthran, Knochenöl) oder auch aus Pflanzentheilen (z. B. Olivenöl, Mandelöl) hergestellt und hinterlassen, auf Papier gebracht, einen dauernden Fettfleck.

Von ihnen wählte ich zur Untersuchung das Olivenöl aus, welches ich mir in genügender Reinheit beschaffen konnte.

Tabelle XVII.

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
41°	9,5	7	23	7	1,5432	0,615	
50′	19	16	16	1	1,5413	0,675	
40	53	46	13	0	1,5395	0,751	(*)
30	68	59,5	12	1	1,5376	0,832	
25	83	74,5	10	1	1,5367	0,883	
20	92	81,5	11	0	1,5357	0,942	
15	88,5	78	12	2	1,5348	1,009	
10	97	89	8	0	1,5339	1,072	(*)
5	81,5	72,5	11	1	1,5329	1,140	
40	82	71	13	1	1,5320	1,212	
55	81	72,5	11	1	1,5311	1,296	
50	74	65	11	0	1,5301	1,372	
45	71	63	11	0	1,5292	1,450	
40	66,5	60,5	9	1	1,5283	1,511	
35	68	61	10	0	1,5274	1,572	
30	63	54	14	0	1,5264	1,632	
25	58	38	34	2	1,5255	1,691	
20	50	34	32	0	1,5245	1,755	
15	57	43	25	1	1,5236	1,819	(*)
10	48	39,5	18	0	1,5226	1,886	
5	45	37	18	0	1,5217	1,949	

Digitized by Google

δ	a	b	Abs.	ε	n	λ	Bemerkungen
39°	58	48	17	0	1,5208	1,989	(*)
55′	53,5	43	20	0	1,5198	2,040	
50	46	36	22	0	1,5189	2,080	
45	40	30	25	0	1,5179	2,110	
40	40	26,5	34	0	1,5169	2,150	
35	38,5	14	64	0	1,5160	2,190	
30	38,5	5	87	0	1,5151	2,255	
25	40	6,5	84	1	1,5141	2,322	(*)
20	36,3	6,6	82	1	1,5131	2,387	
15	32	6,8	79	1	1,5122	2,450	
10	30	10,5	65	2	1,5113	2,513	
5	24,5	9	63	1	1,5103	2,575	
38	19	8	58	0	1,5093	2,625	
55	17,5	7,7	56	1	1,5084	2,666	
50	10,3	5	51	1	1,5074	2,708	

Von dem Ergebniss dieser Messung war ich ausserordentlich überrascht. Ich hatte ein Absorptionsgebiet durchaus neuer Art erwartet und fand ***eine Curve, welche sich von der der ätherischen Oele in nichts unterschied.*** Anfangs war ich versucht, meinen Apparaten an der stereotypen Form der Curve, welche mir immer wieder begegnete, Schuld zu geben. Allein mit derselben Anordnung waren auch die Wasser- und Alaunlösungscurven gefunden und hatten neue und einwandfreie Resultate ergeben.

Nachdem ich mich von der Richtigkeit der gefundenen Werthe durch mehrfache Nachmessungen an den charakteristischen Stellen überzeugt hatte, durfte ich nur noch dem Gehalt an ***Kohlenstoff*** und ***Wasserstoff*** einen Antheil an der Absorption zusprechen und zwar immer denselben an den gleichen Stellen des Spectrums. Hierbei schien es *gleichgültig* zu sein, ***in welchen Verhältnissen die beiden Elemente aneinander gebunden waren.***

Es lag mir daher daran, noch einen reinen Kohlenwasserstoff zu untersuchen. Ich wählte dazu das Petroleum, welches als ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe zweier homologer Reihen, der Aethylenreihe C_nH_{2n} und der Aethanreihe C_nH_{2n+2}, besonders der Glieder mit höherem Kohlenstoffgehalt, aufzufassen ist.

Das zur Messung verwandte Petroleum war von Sauerstoff völlig befreit.

Digitized by Google

Tabelle XVIII.

δ	a	b	Abs.	$\lvert\varepsilon\rvert$	n	λ	Bemerkungen
41°	9,5	8,8	7	5	1,5432	0,615	
50′	18	15,8	12	1	1,5413	0,675	
40	36,5	32	12	1	1,5395	0,751	
35	45,8	41	10	1	1,5385	0,792	
30	59	52,5	11	1	1,5376	0,832	
25	65	57,3	12	3	1,5367	0,883	
20	77,3	70	10	1	1,5357	0,942	
15	80	72	10	0	1,5348	1,009	
10	93,5	83	11	2	1,5339	1,072	
5	99	90,5	9	0	1,5329	1,140	
40	98,5	89	10	1	1,5320	1,212	
55	109	96	12	0	1,5311	1,296	
50	93,8	84	10	0	1,5301	1,372	
45	84,5	74	12	1	1,5292	1,450	
40	80,5	72	11	2	1,5283	1,511	
35	84	76	10	0	1,5274	1,572	(*)
30	74	66,5	10	1	1,5264	1,632	
25	64,5	54	16	1	1,5255	1,691	
20	61	37	39	0	1,5245	1,755	
15	64	43,5	32	0	1,5236	1,819	(*)
10	54	42,5	21	0	1,5226	1,886	
5	50	40	20	0	1,5217	1,949	
39	48,5	38	22	1	1,5208	1,989	
55	47	38,3	19	0	1,5198	2,040	
50	43	36	16	0	1,5189	2,080	
45	43,5	34,3	21	1	1,5179	2,110	
40	36	27	25	0	1,5169	2,150	
35	39	26,5	32	1	1,5160	2,190	(*)
30	37	16,5	55	1	1,5156	2,223	
30	35,5	7,5	79	1	1,5151	2,255	
25	34	5,4	84	2	1,5141	2,322	
20	35	6	83	1	1,5131	2,387	
15	30,5	6,5	79	1	1,5122	2,450	
10	27	7,8	71	4	1,5113	2,513	
5	22,5	8	65	5	1,5103	2,575	
38	17,3	7,5	57	4	1,5093	2,625	
55	14,5	5,6	61	1	1,5084	2.666	
50	11	6	46	12	1,5074	2,708	

Die Absorptionscurve des Petroleums[1]) erhebt die oben über den Einfluss des Kohlenstoffes und Wasserstoffes ausgesprochene Vermuthung fast zur Gewissheit. Denn, wenn man die Genauigkeitsgrenzen der Beobachtungsmethode in Rechnung zieht, ist eine bessere Coincidenz der Petroleumcurve mit den Oelwerthen wohl kaum zu erwarten.

1) Wie sich erst später herausstellte, sind bei dieser Reihe, durch eine Störung im Spectrometer, die Wellenlängen um 0,05 μ zu gross angegeben. Die auf Taf. III gegebene Curve muss also um diesen geringen Betrag nach links verschoben gedacht werden.

Digitized by Google

Weitergehende Folgerungen auf Grund des vorliegenden, relativ noch geringen Materials zu ziehen, wäre gewagt. Man muss es der Folgezeit überlassen, mehr experimentelle Grundlagen zu schaffen, deren Festlegung die Arbeitskraft eines Einzelnen bei weitem übersteigt.

Wir dürfen annehmen, dass die absorbirten Wärmestrahlen, ebenso wie die absorbirten Lichtstrahlen, für eine Substanz charakteristisch sind und dass eine Beziehung besteht zwischen den Schwingungsperioden der Wärmestrahlen und den Bewegungen, welche die Theilchen des absorbirenden Mediums ausführen.

Meine Resultate scheinen darauf hinzudeuten, dass diese Bewegungsvorgänge in*ter*molecularer und nicht in*tra*molecularer Natur sind. Ob dabei an einen absoluten Synchronismus zu denken ist, lasse ich dahingestellt. Dagegen würde sprechen, dass nirgends eine scharf charakterisirte Absorptionsbande, eine isolirte Auslöschung einer bestimmten Wellenlänge, festzulegen ist, wie wir sie im sichtbaren Spectrum in grösster Anzahl vorfinden. Ueberall zeigt sich eine starke Verwaschung, an welcher man der Unvollkommenheit des Bolometers keine Schuld geben darf. Ein eng und fest begrenztes Gebiet thermischer Dunkelheit würde zweifellos sein klares bolometrisches Abbild finden.

Meine Untersuchungen reichen bis zur Wellenlänge 2,7 μ, umfassen also das Gebiet von praktischer Bedeutung. Inwieweit ein ferneres Vordringen noch von wissenschaftlichem Interesse wäre, ist schwer zu sagen; jedenfalls war die Aussicht auf neue Resultate den enormen Kosten gegenüber, welche die Neuanschaffung von Linsen, Spiegeln und Prismen verursacht hätte, verschwindend gering.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1895 bis Februar 1896 im Physikal. Institut der Universität München ausgeführt. Es ist für mich eine angenehme Pflicht, den Hrn. Professoren v. Lommel und Graetz, sowie Hrn. Dr. Fomm, welche meine Bemühungen jederzeit in ausgiebigster Weise durch Rath und That unterstützt haben, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

2. *Ueber die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers; von Willy Wien.*

Während die Veränderung der Wärmestrahlung eines schwarzen Körpers und ihrer Vertheilung auf die einzelnen Wellenlängen mit der Temperatur sich auf Grund der electromagnetischen Lichttheorie auf rein thermodynamischem Wege ohne Zuhülfenahme besonderer Hypothesen ableiten lässt, ist dies für die Energievertheilung selbst bisher nicht gelungen. Und doch liegt es in der Natur der Sache, dass durch die Eigenschaften der Strahlung selbst auch die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge vollkommen bestimmbar sein müsste, weil sie nur von der Temperatur, nicht aber von speciellen Eigenschaften einzelner Körper abhängt.

Die Strahlung eines schwarzen Körpers entspricht dem Zustande des Wärmegleichgewichts und infolge dessen einem Maximum der Entropie. Wäre z. B. irgend ein Vorgang bekannt, durch den eine Veränderung der Wellenlängen ohne Arbeitsaufwand und ohne Absorption in bekannter Weise im Sinne einer Zunahme der Entropie vorgenommen werden könnte, so würde sich die Energievertheilung im Spectrum eines schwarzen Körpers aus der Bedingung des Maximums der Entropie vollständig bestimmen. Es lässt sich zwar, wie ich in einer früheren Arbeit gezeigt habe, immer die Entropie der Strahlung von bekannter Intensität und Farbe angeben, aber es zeigen sich vorläufig keine physikalischen Processe, durch die eine Verwandlung der Farbe, wie die verlangte, in übersehbarer Weise vor sich geht. Es ist daher eine Bestimmung der Energievertheilung ohne Hypothesen nicht möglich.

Der Versuch, ein vollständiges Strahlungsgesetz auf gewisse Annahmen zu gründen, ist von E. v. Lommel[1]) und W. Michelson[2]) gemacht worden. Letzterer macht dabei folgende Voraussetzungen:

---

1) E. v. Lommel, Wied. Ann. **3.** p. 251. 1877.

2) W. Michelson, Journ. de phys. (2) **6.** 1887.

Digitized by Google

1. Das Maxwell'sche Gesetz der Vertheilung der Geschwindigkeiten unter einer grossen Anzahl von Molecülen ist auch für feste Körper gültig.

2. Die Schwingungsperiode τ, die von einem Molecül erregt wird, hängt mit der fortschreitenden Geschwindigkeit v desselben durch die Gleichung

$$\tau = \frac{4\varrho}{v}$$

zusammen, wo ϱ eine Constante bezeichnet. (Diese Annahme wird durch eine bestimmte Vorstellung über die Art der Erregung der Strahlung gewonnen.)

3. Die Intensität der von einem Molecül ausgesandten Strahlung ist der Anzahl der Molecüle von derselben Schwingungsperiode proportional, ferner einer unbestimmten Function der Temperatur und einer ebenfalls unbekannten Function der lebendigen Kraft, die dann durch eine weitere Annahme auf eine Potenz von v^2 beschränkt wird.

Das Gesetz, welches Michelson aus diesen Annahmen erhält, ergiebt für die Wellenlänge λ_m des Maximums der Energie

$$\lambda_m = \frac{\text{const.}}{\sqrt{\vartheta}},$$

wenn ϑ die absolute Temperatur bezeichnet. Im übrigen lässt dies Gesetz die Gesammtemission als Function der Temperatur unbestimmt.

Ich habe mich nun bemüht, den glücklichen Gedanken Michelson's, das Maxwell'sche Gesetz der Vertheilung der Geschwindigkeiten als Grundlage des Strahlungsgesetzes zu benutzen, ebenfalls zu verwerthen, die Anzahl der Hypothesen aber, die auf diesem Gebiete wegen unserer gänzlichen Unkenntniss der Erregung der Strahlung besonders unsicher sind, durch Heranziehung der von Boltzmann und mir auf rein thermodynamischem Wege gewonnenen Ergebnisse zu verringern.

Die noch übrig bleibenden Hypothesen lassen immer noch Unsicherheit in der theoretischen Begründung zurück, bieten aber doch den Vortheil, dass die Ergebnisse unmittelbar und in sehr ausgedehntem Maasse mit der Erfahrung verglichen

Digitized by Google

werden können. Die Bestätigung oder Widerlegung durch die Erfahrung wird daher auch umgekehrt über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Hypothesen entscheiden und insofern für einen weiteren Ausbau der Moleculartheorie nützlich sein.

Der Satz, dass in einem leeren Raum, der von gleichtemperirten Wänden umgeben ist, die Strahlung eines schwarzen Körpers vorhanden ist, gilt auch, wenn die Strahlung von Gasen ausgeht, die von dem Hohlraum vermittelst durchsichtiger, von aussen durch spiegelnde Wände abgeschlossen sind. Nur müssen die Gase ein endliches Absorptionsvermögen für alle Wellenlängen haben. Es unterliegt keinem Zweifel, dass es Gase gibt, die durch blosse Temperaturerhöhung Wärmestrahlen aussenden, wie die Kohlensäure und der Wasserdampf.[1] Stark überhitzte Dämpfe können als Gase behandelt werden und durch passende Mischung verschiedener Substanzen wird man sich immer eine Gasmischung hergestellt denken können, die für alle Wellenlängen ein endliches Absorptionsvermögen besitzt. Man darf aber hierbei nicht an die Strahlung denken, welche die Gase unter dem Einfluss electrischer oder chemischer Vorgänge aussenden.

Nimmt man also als strahlenden Körper ein Gas an, so wird das Maxwell'sche Gesetz der Vertheilung der Geschwindigkeiten gelten, wenn man sich auf den Boden der kinetischen Gastheorie stellt. Die absolute Temperatur wird der mittleren lebendigen Kraft der Gasmolecüle proportional sein. Diese Annahme hat durch die Arbeiten von Clausius[2] und Boltzmann[3] einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt und wird durch die Untersuchungen von Helmholtz[4] über monocyklische Systeme, nach der sowohl die lebendige Kraft als auch die absolute Temperatur die Eigenschaft haben, integrirender Nenner des Differentials der zugeführten Energie zu sein, noch weiter gestützt.

Um die unnöthige Weitläufigkeit zu vermeiden, welche durch die Einführung der verschiedenen Bestandtheile des Gasgemisches entstehen würde, denken wir uns die Mischung

1) Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 409. 1893.
2) Clausius, Pogg. Ann. **142.** p. 433. 1871.
3) Boltzmann, Wien. Ber. (2) **53.** p. 195. 1866.
4) Helmholtz, Ges. Abh. **3.** p. 119.

Digitized by Google

derartig, dass die betrachtete homogene Strahlung vorzugsweise von einem Bestandtheil der Gasmischung ausgesandt werde.

Die Anzahl der Molecüle, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, ist proportional der Grösse

$$v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv,$$

wo α eine Constante bezeichnet, die sich durch die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ vermittelst der Gleichung

$$\bar{v}^2 = \tfrac{3}{2}\alpha^2$$

ausdrücken lässt. Die absolute Temperatur ist also α^2 proportional.

Die Schwingungen nun, die ein Molecül, dessen Geschwindigkeit v ist, aussendet, sind in ihrer Abhängigkeit vom Zustande desselben vollkommen unbekannt. Allgemein angenommen ist jetzt wohl die Anschauung, dass die electrischen Ladungen der Molecüle electromagnetische Wellen erregen können.

Wir machen die Hypothese, dass jedes Molecül Schwingungen einer Wellenlänge aussendet, die nur von der Geschwindigkeit des bewegten Molecüls abhängt und deren Intensität eine Function dieser Geschwindigkeit ist.

Man kann durch mancherlei specielle Annahmen über den Vorgang der Strahlung zu dieser Folgerung gelangen, da aber solche Voraussetzungen hier vorläufig vollkommen willkürlich sind, so scheint es mir zunächst am sichersten, die nothwendige Hypothese so einfach und allgemein als möglich zu machen.

Da die Wellenlänge λ der von einem Molecül ausgesandten Strahlung eine Function von v ist, so ist auch v eine Function von λ.

Die Intensität φ_λ der Strahlung, deren Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt, ist also proportional

1. der Anzahl der Molecüle, die Schwingungen dieser Periode aussenden,

2. einer Function der Geschwindigkeit v, also auch einer Function von λ.

Demnach ist

$$\varphi_\lambda = F(\lambda)\, e^{-\frac{f(\lambda)}{\vartheta}}.$$

Digitized by Google

wo F und f zwei unbekannte Functionen und ϑ die absolute Temperatur bezeichnen.

Nun setzt sich die Veränderung der Strahlung mit der Temperatur nach der von Boltzmann[1]) und mir[2]) gegebenen Theorie zusammen aus einer Steigerung der Gesammtenergie im Verhältniss der vierten Potenz der absoluten Temperatur und einer Veränderung der Wellenlänge jedes zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ eingeschlossenen Energiequantums in dem Sinne, dass sich die zugehörende Wellenlänge umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ändert. Denkt man sich also die Energie bei einer Temperatur als Function der Wellenlänge aufgetragen, so würde diese Curve bei geänderter Temperatur ungeändert bleiben, wenn der Maassstab der Zeichnung so geändert würde, dass die Ordinaten im Verhältniss $1/\vartheta^4$ verkleinert und die Abscissen im Verhältniss ϑ vergrössert würden. Das letztere ist bei unserem Werthe von φ_λ nur möglich, wenn im Exponenten λ und ϑ nur als Product $\lambda\vartheta$ vorkommen. Bezeichnet c eine Constante, so ist

$$\frac{f(\lambda)}{\vartheta} = \frac{c}{\lambda\,\vartheta}$$

zu setzen.

Die Steigerung der Gesammtenergie bestimmt den Werth von $F(\lambda)$. Es muss nämlich sein

$$\int_0^\infty F(\lambda)\, e^{-\frac{c}{\vartheta\lambda}}\, d\lambda = \text{const.}\, \vartheta^4.$$

$F(\lambda)$ kann man nach der Methode der unbestimmten Coefficienten bestimmen. Wir denken uns $F(\lambda)$ in einer Reihe entwickelt und setzen $\lambda = c/y\vartheta$, so wird

$$F(\lambda) = F\left(\frac{c}{y\vartheta}\right) = a_0 + a_{+1}\frac{\vartheta y}{c} + a_{+2}\frac{\vartheta^2 y^2}{c^2} + \dots a_n \frac{\vartheta^n y^n}{c^n} + \dots$$
$$+ a_{-1}\frac{c}{\vartheta y} + a_{-2}\frac{c^2}{\vartheta^2 y^2} + \dots a_{-n}\frac{\vartheta^{-n} y^{-n}}{c^{-n}}.$$

---

1) Boltzmann, Wied. Ann. **22.** p. 291. 1884.

2) W. Wien, Ber. d. Berl. Akad. 9. Febr. 1893.

Digitized by Google

Bei der Integration ergiebt sich

$$\int_0^\infty F(\lambda)\, e^{-\frac{c}{\vartheta\lambda}}\, d\lambda = \frac{c}{\vartheta}\int_0^\infty F\left(\frac{c}{y\,\vartheta}\right) e^{-y}\frac{dy}{y^2} = \sum_n a_n \frac{\vartheta^{n-1}}{c^{n-1}}\int_0^\infty e^{-y} y^{n-2}\, dy.$$

Es soll also

$$\text{const.}\ \vartheta^4 = \sum_n a_n \frac{\vartheta^{n-1}}{c^{n-1}}\, \Gamma(n-1)$$

sein.

Es sind also alle Coefficienten Null bis auf einen, und es ergiebt sich für das Glied

$$\vartheta^{n-1} = \vartheta^4,$$

also $n = 5$.

Hiernach ist also

$$F(\lambda) = \frac{\text{const.}}{\lambda^5}.$$

Die Gleichung für φ_λ wird hiernach

$$\varphi_\lambda = \frac{C}{\lambda^5}\, e^{-\frac{c}{\lambda\vartheta}}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = -\frac{C e^{-\frac{c}{\lambda\vartheta}}}{\lambda^6}\left(5 - \frac{c}{\lambda\vartheta}\right),$$

$$\frac{d^2\varphi}{d\lambda^2} = \frac{C e^{-\frac{c}{\lambda\vartheta}}}{\lambda^7}\left(30 - \frac{12c}{\lambda\vartheta} + \frac{c^2}{\lambda^2\vartheta^2}\right);$$

für

$$\lambda = \frac{c}{5\vartheta} \quad \text{wird} \quad \frac{d\varphi}{d\lambda} = 0,$$

$$\frac{d^2\varphi}{d\lambda^2} = -\frac{5 C e^{-5}}{\lambda^7};$$

$d^2\varphi/d\lambda^2$ ist negativ, der Werth entspricht also einem Maximum. Wir wollen diesen Werth mit λ_m bezeichnen. Der zugehörige Werth von φ ist

$$\varphi_m = \frac{C}{\lambda_m^5}\, e^{-5}.$$

Da sowohl φ als $d\varphi/d\lambda$ für $\lambda = \infty$ verschwinden, so ist die Curve eine Asymptote an die λ-Axe.

Digitized by Google

Ferner ist $d^2\varphi/d\lambda^2 = 0$ für die Wurzeln der Gleichung

$$30\lambda^2\vartheta^2 - 12c\lambda\vartheta + c^2 = 0,$$

also für

$$\lambda = \lambda_m(1 \pm \sqrt{\tfrac{1}{6}}).$$

Für diese beiden Punkte hat die Curve Wendepunkte. Setzen wir $\lambda = \lambda_m(1+\varepsilon)$, so wird

$$\varphi_\lambda = \frac{C e^{-\frac{c}{\lambda_m(1+\varepsilon)\vartheta}}}{\lambda_m^5(1+\varepsilon)^5} = \frac{C e^{-\frac{5}{1+\varepsilon}}}{\lambda_m^5(1+\varepsilon)^5},$$

also

$$\log\frac{\varphi}{\varphi_m} = -5\left(\log(1+\varepsilon) - \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\right) = -5\left(\tfrac{1}{2}\varepsilon^2 - \tfrac{2}{3}\varepsilon^3 + \tfrac{3}{4}\varepsilon^4 \ldots\right)$$

Setzen wir $-\varepsilon$ für ε, so ist

$$\log\frac{\varphi}{\varphi_m} = -5\left(\tfrac{1}{2}\varepsilon^2 + \tfrac{2}{3}\varepsilon^3 + \tfrac{3}{4}\varepsilon^4 \ldots\right)$$

Hier ist der absolute Betrag der Reihe grösser, also φ/φ_m kleiner als bei positivem ε. Soweit $\varepsilon < 1$ sind die Ordinaten in gleichem Abstand vom Maximum kleiner auf der Seite der kleinen Wellenlängen.

In einer früheren Arbeit[1]) hatte ich abgeleitet, dass die Energiecurven schwarzer Körper bei verschiedener Temperatur einander nicht schneiden dürfen. Daraus liess sich weiter ableiten, dass die Curve nach der Seite der langen Wellen langsamer abfallen müsse, als die Curve

$$\frac{\text{const.}}{\lambda^5}.$$

Dies ist nun thatsächlich bei unserer Curve der Fall; $d\varphi_\lambda/d\lambda$ ist dem absoluten Betrage nach immer kleiner als $5\,C/\lambda^6$ und erreicht diesen Grenzwerth erst für $\vartheta = \infty$. Für unendlich wachsende Temperatur würde $\varphi_\lambda = C/\lambda^5$ werden und das Maximum der Energie sich der Wellenlänge Null unbeschränkt nähern.

1) W. Wien, Wied. Ann. 52. p. 159. 1894.

Digitized by Google

Als ich die Formel für φ_λ aus den erwähnten theoretischen Ueberlegungen abgeleitet hatte, war unabhängig davon von Hrn. Prof. Paschen die Formel

$$\varphi_\lambda = \frac{C}{\lambda^\alpha} e^{-\frac{c}{\lambda \vartheta}}$$

(wo α eine Constante ist), als die, seine Beobachtungen am besten wiedergebende, gefunden, und er hatte die Freundlichkeit, mir davon Nachricht zu geben und die Mittheilung seiner Formel an dieser Stelle zu gestatten. Den Werth der Constanten α beabsichtigt Hr. Prof. Paschen aus der vollständigen Berechnung und Vergleichung seiner Beobachtungen zu bestimmen. Ist α nicht 5, so würde die Gesammtemission dem Stefan'schen Gesetze nicht folgen.

Charlottenburg, Juni 1896.

Digitized by Google

3. *Zur anomalen Dispersion absorbirender Substanzen; von A. Pflüger.*

In diesen Annalen hat Hr. Walter[1]) Werthe des Brechungsindex des festen Fuchsins mitgetheilt, die von ihm aus den Constanten der elliptischen Polarisation nach der Cauchy'schen Theorie berechnet worden sind. Der Verf. hat dabei auf die vortreffliche Uebereinstimmung hingewiesen, welche zwischen diesen Zahlen und denjenigen stattfindet, die ich[2]) auf directem Wege, nämlich unter Benutzung sehr dünner Prismen dieses Farbstoffes erhalten habe.

Auf demselben Wege hat Hr. Walter[3]) die Brechungsindices eines gleichfalls anomal dispergirenden Farbstoffes, des Diamantgrüns (Sulfat des Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinols) berechnet. Ich habe mir diesen Farbstoff aus derselben Fabrik beschafft, und dessen Brechungsindices nach der von mir in der citirten Abhandlung ausführlich beschriebenen Methode bestimmt. Das Resultat gibt nachfolgende Tabelle wieder:

Prisma	α	n	C^*	D^*	$\overset{*}{\lambda = 553\,\mu\mu}$	E	b	F	$\lambda = 475\,\mu\mu$	G^*
1	61,3″	2,42		1,28	1,12	1,34	1,45	1,63	1,72	
2	119,4	2,36	1,96	1,29	1,09	1,31	1,39	1,59	1,65	1,48
3	82,4	2,47	2,05	1,23	1,05	1,28	1,39	1,59	1,74	1,47
Mittel n =		2,42	2,01	1,27	1,09	1,31	1,41	1,60	1,70	1,48
Berechnet von Walter n =		2,41	2,15	1,27	1,03	1,14	1,24	1,44	1,54	1,46

α ist der brechende Winkel. Die Verticalreihen enthalten die Werthe der Brechungsindices für die am Kopf

---

1) Walter, Wied. Ann. **57.** p. 394. 1896.

2) Pflüger, Wied. Ann. **56.** p. 412. 1895.

3) Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben, Braunschweig 1895.

Digitized by Google

jeder Reihe stehenden Wellenlängen, von letzteren sind die stark absorbirten durch ein Sternchen bezeichnet.

Der Farbstoff hat zwei Absorptionsbanden. Die erste beginnt scharf bei $\lambda = 700\ \mu\mu$ (das äusserste Roth wird also durchgelassen), und endet etwa bei $\lambda = 553\ \mu\mu$ mit verwaschener Begrenzung. Der zweite Streifen beginnt etwa bei $\lambda = 460\ \mu\mu$, und vernichtet das gesammte Ende des Spectrums. Bei geringerer Schichtendicke unterscheidet man im ersten Streifen zwei Maxima der Absorption, die am Anfang und Ende des Streifens liegen, und von denen das erste die Stelle grösster Absorption (in der Nähe der C-Linie) enthält.

Wie man sich überzeugt, stimmen meine Werthe innerhalb des Absorptionsstreifens mit den berechneten sehr befriedigend überein, mit alleiniger Ausnahme des Werthes für C. Ich bemerke, dass ich aus diesem Grunde, und darum, weil das Spaltbild hier, an der Stelle stärkster Absorption, nicht scharf erhalten werden kann, die Messung für diese Wellenlänge mehrfach wiederholt, und für jedes Prisma das Mittel aus einer grösseren Reihe von Beobachtungen genommen habe, als für die anderen Farben. Am Prisma 1 wurden wegen der sehr grossen Verwaschenheit des Spaltbildes keine Messungen für C ausgeführt. Jedenfalls ist durch diese Zahlen dargethan, dass die Formeln der Cauchy'schen Theorie die optischen Eigenschaften anomal dispergirender Stoffe mit genügender Genauigkeit darstellen.

Für die schwach absorbirten Strahlen stimmen allerdings meine Werthe mit den berechneten ebensowenig überein, wie dies beim Fuchsin der Fall war. Auch hier sind meine Werthe sämmtlich grösser. Hr. Walter meint, dass seine Zahlen für diese Farben die richtigeren seien, da sie nach einem weit empfindlicheren Verfahren, wie die meinigen, und dabei ebenso direct, wie diese, nämlich auf totalreflectometrischem Wege gewonnen seien. Demgegenüber möchte ich bemerken, dass meine Messungen gerade innerhalb des Absorptionsstreifens durch die Verwaschenheit des Spaltbildes beeinträchtigt sind, und darum nicht dieselbe Genauigkeit beanspruchen können, wie die Messungen ausserhalb des Absorptionsgebietes, wo das Spaltbild stets völlig scharf erscheint.

Digitized by Google

Ich benutze diese Gelegenheit zu einigen Bemerkungen über die Notiz des Hrn. Goldhammer[1]): Die Natur der X-Strahlen. Derselbe hält die X-Strahlen für transversale Aetherwellen von sehr kurzer Wellenlänge. Den Umstand, dass diese Strahlen durch die bisher untersuchten Körper nicht oder nur in sehr geringem Maasse gebrochen werden, erklärt er dadurch, dass diese Körper eben für die X-Strahlen anomale Dispersion zeigen, und belegt diese Ansicht damit, dass er die Beobachtungen der Hrn. du Bois und Rubens über die Brechungsindices von Fe, Co, Ni, sowie einige ältere von Hrn. Wernicke gefundene Werthe des Brechungsindex für festes Fuchsin anführt. Diese Beobachtungen haben festgestellt, dass der Brechungsindex der genannten Substanzen mit abnehmender Wellenlänge stark abnimmt. Hr. Goldhammer fragt weiter, ob es nicht möglich sei, dass n für Aluminium u. dgl. bei äusserst kurzen Wellenlängen noch kleiner, d. h. etwa gleich 1 werde. Dies ist in der That, wie ich schon im November vorigen Jahres in der oben citirten Abhandlung gezeigt habe, möglich. Der Brechungsindex des festen Fuchsins nimmt innerhalb des Absorptionsstreifens von 2,64 (für die D-Linie) bis auf 0,83 (für die blaue Strontiumlinie) ab, erhält dabei den Werth 1 etwa für die F-Linie, und, hinter der Sr-Linie von neuem ansteigend, nochmals den Werth 1 etwa für die Linie G. Aehnlich verhält sich ein anderer Farbstoff, das Hofmann'sche Violett. Es wurde auch[2]) darauf hingewiesen, dass die Möglichkeit eines solchen Verhaltens von v. Helmholtz[3]) in seiner electromagnetischen Dispersionstheorie vorausgesagt worden war. Meine Bestätigung dieser Voraussage dürfte auch die Richtigkeit einer allgemeineren Folgerung wahrscheinlich machen, dass nämlich nicht nur hinter einem besonderen Absorptionsstreifen, sondern auch hinter der Gesammtheit aller möglichen Banden, d. h. also für Transversalschwingungen von gegen Null convergirenden Wellenlängen, der Brechungsindex sich der Einheit nähere. Auf diesen übrigens auch aus anderen Dispersionstheorien zu

---

1) Goldhammer, Wied. Ann. **57.** p. 635. 1896.

2) l. c. p. 225.

3) v. Helmholtz, Wied. Ann. **48.** p. 389. 1893.

Digitized by Google

ziehenden Schluss haben ausser Hrn. Goldhammer jüngst die Hrn. Raveau[1]) und Winkelmann und Straubel[2]) hingewiesen.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., Mai 1896.

---

1) Raveau, Journ. de Phys. **5.** p. 113. 1896.

2) Winkelmann u. Straubel, Eigenschaften der *X*-Strahlen, Jena 1896.

Digitized by Google

4. *Die neuen Grundstoffe des Cleveïtgases; von J. R. Rydberg.*

Die ausgezeichneten Untersuchungen von Runge und Paschen über das Spectrum des Cleveïtgases[1]) haben die Existenz noch eines neuen Grundstoffes neben Helium sehr wahrscheinlich gemacht.[2]) Die Zusammenstellung der Spectralserien miteinander ruht jedoch auf ziemlich losen Gründen, obwohl es leicht gewesen wäre, mit Zuhülfenahme der von mir schon längst hervorgehobenen Beziehung zwischen den Hauptserien und den scharfen Serien (zweiten Nebenserien von Kayser und Runge) die Zusammengehörigkeit klar darzulegen.

Die fragliche Beziehung, welche die erwähnten Serien in eine gemeinschaftliche Formel einschliesst, geht von der Beobachtung aus, dass das erste Glied einer Hauptserie zugleich das erste Glied der entsprechenden scharfen Serie bildet, oder was damit gleichkommt:

Die Differenz zwischen dem gemeinschaftlichen Grenzwerth der diffusen und scharfen Serien und dem Grenzwerth der entsprechenden Hauptserien gibt die Wellenzahl[3]) *des gemeinschaftlichen ersten Gliedes der scharfen Serien und der Hauptserien.*

Bezeichnen wir die Grenzwerthe der Serien mit D (diffus), S (scharf), P (Hauptserie), die Ordnungszahlen der Serien durch Indices bei den Zeichen der Grundstoffe (stärkere Serie 1, schwächere 2) und endlich durch M das Mittel aus D und S, so haben wir bei den Alkalimetallen

1) Runge u. Paschen, Astrophys. Journ. **3.** p. 4—28. 1896.

2) Für die neuen Grundstoffe gebrauche ich die Zeichen A (Argon), He (Helium) und Pa (Parhelium).

3) Unter *Wellenzahl* verstehe ich die Anzahl der Wellen in 1 cm. Recherches sur la const. etc., Sv. Vetensk. Akad. Handl. **23.** Nr. 11. p. 35. 1890.

Digitized by Google

	D	*S*	*M*	*P*
Li	28582,92	28582,16	28582,54	43482,53
Na_1	24468,89	24471,36	24470,13	41452,61
Na_2	24486,08	24488,55	24487,32	41452,61
K_1	21959,52	21951,39	21955,46	35008,92
K_2	22017,37	22009,24	22013,31	35008,92
Rb_1	20861,25	20877,05	20869,15	33706,66
Rb_2	21098,83	—	21098,83	33705,59

und daraus, wenn wir mit P_1 das erste Glied einer Hauptserie bezeichnen,

	$P-M$	P_1	Diff.
Li	14899,99	14903,03	− 3,04
Na_1	16982,48	16972,70	+ 9,78
Na_2	16965,29	16955,51	+ 9,78
K_1	13053,46	13041,72	+ 11,74
K_2	12995,61	12984,63	+ 10,98
Rb_1	12837,51	12798,95	+ 38,56
Rb_2	12606,76	12575,18	+ 31,58

Bei Pa und He habe ich folgende Grenzwerthe gefunden:

	D	*S*	*M*	*P*
Pa	27174,47	27175,00	27174,74	32032,53
He	29222,70	29222,63	29222,67	38452,89

wobei die Zusammengehörigkeit der Serien noch zu entscheiden ist. Wenn wir die Werthe von P_1 nach der oben gegebenen Beziehung berechnen wollen, sind zwei Combinationen möglich, nämlich:

	P	*M*	$P-M$	P_1 obs.	Diff.	Mittl. Fehl.
Pa	32032,53	27174,74	4857,79	4900,65	− 42,86	20
He	38452,89	29222,67	9230,22	8950,14	+ 280,08	40

und

	P	*M*	$P-M$	P_1 obs.	Diff.	Mittl. Fehl.
Pa	38452,89	27174,74	11278,15	—	—	—
He	32032,53	29222,67	2809,86	—	—	—

Wenn auch die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen von P_1 sehr bedeutend sind, so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass nur die erste Combination möglich ist, denn die nach der zweiten berechneten Linien sind gar nicht beobachtet worden. Es kommt hier der seltene Fall vor, dass die berechneten Werthe der Schwingungszahlen die beobachteten an Genauigkeit weit übertreffen, denn die Werthe von *M* und *P* sind höchstens um eine Einheit unsicher, während die mittleren Fehler der beiden bolometrisch bestimmten Werthe von P_1 20, resp. 40 sind. Die gefundenen

Digitized by Google

Differenzen überschreiten zwar die zu erwartenden Fehler, die Analogie mit den Spectren der Alkalimetalle spricht aber so entschieden für eine genaue Uebereinstimmung zwischen den Werthen von P_1 und $P-M$, dass ich nicht in Zweifel ziehe, die Abweichungen auf die Rechnung der Beobachtungsfehler zu schreiben.

Um die Möglichkeit der Abweichungen besser beurtheilen zu können, habe ich die Beobachtungen von Runge und Paschen etwas eingehender studirt und zuerst die äussersten beobachteten Winkelablesungen der beiden Linien (Runge und Paschen, p. 27) auf Wellenlängen reducirt. Man findet dann (in Luft):

Beob. Max.	Beob. Min.	Mittel	Berechn.
21040	19500	20400	20580,0
11450	10540	11170	10831,0

woraus hervorgeht, dass die von mir berechneten Werthe völlig binnen den Grenzen der Beobachtungen gelegen sind. Eine nähere Vergleichung der Beobachtungen zeigt aber, dass sich die Winkelablesungen um ganz bestimmte Centren gruppiren, jedoch gar nicht symmetrisch, sondern in der Weise, dass die grösseren Werthe bedeutend zahlreicher sind als die kleineren und sich zugleich von der eng zusammengedrängten centralen Gruppe weiter entfernen. Bei der Linie 11170 kommen sogar zwei entschiedene Werthgruppen vor. Die Anordnung der Werthe ist die folgende:

Wellenlänge nach R. u. P.	Anzahl Werthe (der centralen Gruppe)	Ausdehnung in Winkelw. (der centralen Gruppe)	Mittlere Wellenlänge (der centralen Gruppe)	Anzahl grössere Werthe	Anzahl kleinere Werthe	Abweichung vom Mittel: des grössten Werthes	Abweichung vom Mittel: des kleinsten Werthes
20400	7	0,10′	20580	12	3	2,63′	1,17′
11170_1	7	0,15	11350	5	1	2,32	0,28
11170_2	9	0,18	11190	4	2	1,87	0,73
7280	7	0,10	7330	7	3	2,82	0,48

Die grössere Ausdehnung der überschiessenden Werthe scheint eine Verbreiterung der Linien nach den kleineren Wellenlängen anzudeuten. Wie dem aber auch sei, gibt unter solchen Umständen das arithmetische Mittel der Beobachtungen keineswegs den wahrscheinlichsten Werth der gesuchten Grösse.

Digitized by Google

Ich habe darum die mittleren Winkelwerthe der centralen Gruppen berechnet und daraus nach der Tabelle (l. c. p. 25) die Wellenlängen abgeleitet. Der so erhaltene Werth fällt bei der ersten Linie mit dem oben berechneten vollkommen zusammen, was allerdings zum Theil auf die Rechnung des Zufalls zu schreiben ist. Die dritte Linie gibt eine schlechtere Uebereinstimmung als früher, jedoch völlig innerhalb der Fehlergrenzen. Was die zweite Linie betrifft, so stimmt die Verdoppelung der centralen Gruppe völlig mit einer Annahme überein, die sich schon früher davon unabhängig zur Erklärung der bedeutenden Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung dargeboten hatte. Da nämlich nach der Angabe von Runge und Paschen die starken Na-Linien im sichtbaren und im ultravioletten Spectrum kräftig hervortreten, war es kaum zu bezweifeln, dass nicht die Linie 11392,5 im ultrarothen Spectrum[1]) auch da wäre. Es war dann zugleich zu erwarten, dass sie bei den Bolometerbeobachtungen mit der nahe liegenden 10831,0 in einem einzigen Wärmemaximum zusammenfliessen und nur eine schwache Andeutung seines doppelten Ursprungs beibehalten würde, indem die beiden Maxima, wenn sie noch als getrennt wahrzunehmen waren, jedenfalls durch die Ueberlagerung sehr eng zusammengedrängt werden mussten.

Das ist aber auch gerade, was wir gefunden haben, indem das allgemeine Mittel der Wellenlängenbestimmungen nach Runge und Paschen den Werth 11170 ergiebt, was als Mittel aus den beiden angeführten Wellenlängen hervorgehen würde, wenn die Intensität der Na-Linie 1,5 mal grösser als die der He-Linie wäre. Die beiden Werthe, die ich aus den centralen Gruppen der Beobachtungen berechnet habe, würden eine scharfe Na-Linie und eine breite He-Linie andeuten. Die Messungen erlauben jedoch keine ganz bestimmten Folgerungen zu ziehen. Ich glaube aber, durch die obigen Betrachtungen die Bedeutung einer erneuerten Bestimmung der beiden ultrarothen Linien hinreichend begründet zu haben. Die Genauigkeit, welche Lewis bei seinen Bolometermessungen erreicht hat[2]), würde vollkommen genügen, um die hier vorliegenden

1) Lewis, Astrophys. Journ. 2. p. 1—25. 1895.

2) Lewis, l. c.

Digitized by Google

Fragen zu entscheiden. Ich zweifle jedenfalls nicht, dass man für die Wellenzahlen im Vacuum die berechneten Werthe 4858 und 9230 wiederfinden wird.

In diesem Zusammenhange kann ich nicht umhin zu bemerken, dass die beiden neuen Grundstoffe, sowie auch Argon ihren Atomgewichten nach sich einer Regelmässigkeit unterzuordnen scheinen, auf die ich vor einigen Jahren die Aufmerksamkeit gerichtet habe.[1]) Die fragliche Regelmässigkeit kann folgendermaassen ausgedrückt werden:

Wenn man die Atomgewichte der Grundstoffe, welche die ersten Reihen des periodischen Systems bilden, auf ganze Zahlen abkürzt, bekommt man für die Grundstoffe ungerader Valenz ungerade Zahlen von der Form $4n-1$ *und für diejenigen gerader Valenz gerade Zahlen von der Form* $4n$.

Wegen der Unsicherheit der Atomgewichtsbestimmungen und der wachsenden Grösse der Abweichungen von ganzen Zahlen kann die Regel mit einiger Sicherheit nur für die ersten 22 Grundstoffe (bis zum Eisen incl.) verfolgt werden. Sie zeigt hier drei Ausnahmen, nämlich Be (9 statt 8), N (14 statt 15) und Se (44 statt 43), bietet aber Platz für He (4) und A (20), sowie für einen Grundstoff mit dem Atomgewichte 3, was möglicherweise für Parhelium passen könnte. Ausserdem fehlen noch Grundstoffe mit den abgekürzten Atomgewichten 36, 44 und 47. Man hat nämlich folgende Reihe:

n	1	2	3	4	5	6	7
Grundstoff	Pa	Li	B	N	Fl	Na	Al
P	?	7,01	10,9	14,01	19,06	22,995	27,04
$4n-1$	3	7	11	15	19	23	27
Grundstoff	He	Be	C	O	A	Mg	Si
P	4,0	9,03	11,97	15,96	19,94	24,3	28,3
$4n$	4	8	12	16	20	24	28

n	8	9	10	11	12	13	14
Grundstoff	P	Cl	K	Sc	—	V	Mn
P	30,96	35,37	39,03	43,97	—	51,1	54,8
$4n-1$	31	35	39	43	47	51	55
Grundstoff	S	—	Ca	—	Ti	Cr	Fe
P	31,98	—	39,91	—	48,0	52,0	55,88
$4n$	32	36	40	44	48	52	56

1) Rydberg, Bihang till Sv. Vetensk. Akad. Handl. **11.** Nr. 13. 1886.

Digitized by Google

Von den vorherigen sechs leeren Plätzen in dem vorliegenden Gebiete sind also zwei von den neuen Grundstoffen He und A wahrscheinlich dauernd besetzt worden.

Diese Stoffe würden dann der Analogie nach gerader Valenz sein, während Parhelium ein Atomgewicht 3 und ungerade Valenz besitzen möchte. In Betreff der Einzelheiten, sowie der Regelmässigkeiten, die sich darbieten, wenn man die Reihe der Grundstoffe weiter verfolgt, will ich auf den oben erwähnten Aufsatz hinweisen. Es scheint nicht ganz unmöglich zu sein, dass sich die gegenwärtigen Ausnahmen der Regel fügen könnten, wenn wir bedenken, wie unvollständig unsere Kenntnisse der Metalle der sogenannten seltenen Erden (Be und Sc), noch sind und die überraschenden Entdeckungen der Verunreinigungen des Stickstoffs im Auge behalten.

Es ist kaum möglich, dass die Annäherung der Atomgewichte zu ganzen Zahlen, die Uebereinstimmung in der Anzahl der Grundstoffe in den zwei Reihen von Valenzen und die Gleichzeitigkeit der geraden und ungeraden ganzen Zahlen und Valenzen das Werk des Zufalls sein könnte.

Die leeren Plätze, die sich zwischen Sc und Ti, sowie zwischen den entsprechenden Gliedern der folgenden Perioden des Systems noch vorfinden, scheinen der aufgestellten Regel eine neue Stütze zu schenken, indem sie den zahlreichen Grundstoffen der seltenen Erden einen wohlbedürftigen Platz bereiten.

Digitized by Google

5. *Ueber die Deutung der Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen; von Leo Arons.*

In einem früheren Aufsatz[1]) hatte ich den Satz, dass die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen, welche ein stromdurchflossenes Schwefelsäurevoltameter in zwei Abtheilungen scheiden, sich durch die gegenseitige Beeinflussung der entgegengesetzten Polarisationen erklären lassen, gegen Hrn. Luggin zu vertheidigen gesucht. Seitdem sind zwei weitere Veröffentlichungen erfolgt, die meine Deutung für unzulässig erklären.

1. Hr. K. Ochs[2]) beschreibt einige Versuche mit Goldblattdiaphragmen in $ZnSO_4$-Lösungen. Ich muss bemerken, dass ich in meinen Veröffentlichungen ausschliesslich von Vorgängen in H_2SO_4-Lösungen gesprochen habe. Hr. Daniel hat im Physikalischen Institut zu Berlin auf meine Veranlassung den Gegenstand weiter behandelt. In Berlin sind nur die Versuche mit H_2SO_4-Lösungen angestellt worden; diejenigen, welche sich auf andere Lösungen beziehen, hat Hr. Daniel in Nashville, Tennessee U. S., ausgeführt. Ich habe nur die Publication der in Berlin angestellten Versuche in diesen Annalen[3]) zugelassen, da die in Salzlösungen[4]) erhaltenen Ergebnisse mit Versuchen, die ich selbst angestellt hatte, nicht in Einklang zu bringen waren. Ueber diese vereinzelten Versuche zu berichten hatte ich bisher keine Veranlassung, um so weniger, als Hr. Daniel in seiner ausführlichen englischen Veröffentlichung ihr Ergebniss mittheilt. Er sagt[5]): „I think

1) L. Arons, Wied. Ann. **57.** p. 201. 1896.
2) K. Ochs, Ztschr. f. Electrochemie **2.** p. 389. 1895/96.
3) Daniel, Wied. Ann. **49.** p. 281. 1893.
4) l. c. werden Vorversuche mit solchen erwähnt.
5) Daniel, Phys. Rev. **1.** p. 241. 1894.

Digitized by Google

Dr. Arons also tried the gold-leaf partition in a solution of a salt of copper or of silver, and observed that the metal was deposited on the partition." Ich kann hinzufügen, dass ich bei Wiederholung dieses Versuches stets das gleiche Resultat erhielt und dass ich dieses Ergebniss von vornherein erwartet hatte. Die gegenseitige Störung der Polarisationen an beiden Seiten erscheint mir eben bedingt durch das beiderseitige Vorhandensein von Ionen, welche leicht in das Metall eindringen können.[1]) Immerhin könnten die Versuche des Hrn. Ochs noch eine Bedeutung für meine Erklärung haben, wenn er nachgewiesen hätte, dass die Stromleitung durch dünne Metallmembranen durch Löcher in derselben vor sich geht. Hr. Ochs bestimmt aber nur die Werthe der Polarisation an dem Metallblättchen und bezeichnet als das wesentliche Ergebniss seiner Versuche den Beweis, „dass selbst bei den geringsten Strömen und den dünnsten Metallfolien immer noch Polarisation stattfindet". Für den praktischen Zweck, den er im Auge hat, mag dieses Ergebniss der Versuche in $ZnSO_4$-Lösung von Bedeutung sein — ich hätte, wie gesagt, kein anderes erwartet — für die Versuche in H_2SO_4-Lösungen beweist es nichts. Wie Hr. Ochs aber auf Grund seiner Beobachtungen den weiteren Schluss ziehen kann, „dass der Strom seinen Weg lediglich durch vorhandene Löcher, die sich mit dem Electrolyten füllen, nimmt", ist mir nicht verständlich. Der scheinbare Widerstand", welchen er aus der beobachteten electromotorischen Kraft (durch den Polarisationsstrom gemessen) und der Intensität des Hauptstromes berechnet, ändert sich in so eigenartiger Weise, dass mir der Schluss viel weiter zu liegen scheint: Der Strom geht unter Hervorrufung von Polarisationserscheinungen durch die Metallfolie, keinesfalls aber lediglich durch Löcher in derselben.

2. Hr. Luggin, welchem die Arbeit des Hrn. Ochs bereits bekannt war, hält an seiner Erklärung fest. Er veröffentlicht[2]) „zwei weitere Versuche über die Polarisation dünner Metallmembranen"; aus den Ergebnissen folgert er wiederum die Richtigkeit seiner Erklärung, während ich

---

1) Vgl. unten p. 688 f.

2) Luggin, Wied. Ann. 57. p. 700. 1896.

Digitized by Google

namentlich betreffs der ersten Versuchsreihe nur die Kritik auf p. 207 meines früheren Aufsatzes wiederholen kann. Die Tabelle, welche die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe wiedergiebt, lautet nämlich unter Fortlassung der Stromdichtespalte, aber unter Hinzufügung der aus dem Text entnommenen ersten beiden Zeilen:

Stromstärke in Milliamp.	Potential-differenz	Scheinbarer Widerstand[2]
0,0043	(0,0021)[1]	511
0,54	(0,27)	511
0,71	0,601	807
1,30	0,974	714
1,72	1,289	710
2,48	1,442	543

Auch hier wieder der Sprung des scheinbaren Widerstandes in die Höhe, von 511 auf 807 Ohm! Luggin sucht ihn auf einer Verengerung der Canäle in der Goldmembran durch Gasabscheidung zurückzuführen, während für die folgende schnelle Abnahme des scheinbaren Widerstandswerthes die fortschreitende Zerstörung der Membran ins Treffen geführt wird. Bei der Tabelle aus der zweiten Versuchsreihe zeigt sich der Sprung im scheinbaren Widerstandswerth nicht — er würde vermuthlich bei Versuchen mit Stromstärken zwischen denen von Versuch Nr. 5 und 6 zu Tage getreten sein, entsprechend einer Potentialdifferenz von ca. 0,6 Volt — die schnelle, auf Zerstörung der Membran zurückgeführte Abnahme der Werthe wird auch hier beobachtet.

Einen Zwang, Porenleitung bei den Versuchen des Hrn. Luggin anzunehmen, vermag ich nicht zu erkennen. Auffällig ist es freilich, dass sich die von Hrn. Luggin berechneten scheinbaren Widerstände — wenn man die von ihm herausgegriffenen Werthe anerkennt — ungefähr verhalten wie die specifischen Widerstände der Flüssigkeiten, während andererseits die grossen Polarisationswerthe in der sehr verdünnten Lösung schon bei etwa 30 mal geringerer Stromdichte auftreten.

1) Die eingeklammerten Werthe hat Luggin nicht berechnet.

2) Nach Abzug der 38 Ohm für die Flüssigkeitsschicht (p. 705).

Keinesfalls aber ist Hr. Luggin berechtigt, selbst wenn seine Deutung seiner neuen Versuche richtig sein sollte, eine Berechnung des möglichen Ausgleiches der Polarisationen an der Membran anzustellen, die auf die früheren Versuche von ihm, Hrn. Daniel und mir und meine Deutung derselben anwendbar wäre. Bei der neuen Versuchsanordnung des Hrn. Luggin bietet nämlich die Membran auf der einen Seite der Flüssigkeit eine rund 500mal grössere Fläche dar, als auf der anderen; Hr. Luggin weist p. 704 f. selbst darauf hin, dass die Polarisation auf der kleineren Seite bereits sehr gross ist, während sie auf der grösseren noch recht unbedeutende Werthe hat. Dass unter solchen Umständen ein erheblicher Ausgleich der Polarisationen zu Stande kommen sollte, ist von vornherein ausgeschlossen; die für den Ausgleich wesentlichste Versuchsbedingung — dass sich nämlich auf beiden Seiten der Membran äquivalente Mengen von H- und O-Ionen unmittelbar gegenübertreten — ist nicht erfüllt.

3. Für eine Anregung bin ich Hrn. Luggin zu Dank verpflichtet und ich habe mich beeilt, derselben Folge zu leisten. Mit Recht vermuthet Hr. Luggin, dass man durch Auswalzen mit anderem Metall solidere Blätter bekommen könne, als durch das Schlagen, wie es bei Herstellung des Blattgoldes angewendet wird. Die Hrn. Sy und Wagner in Berlin liefern nun eine 0,001 mm dicke Platinfolie, welche auf Silber gewalzt ist; das Ag lässt sich mit verdünnter HNO_3 bequem abätzen, das Platin ist von grosser Gleichmässigkeit. Mit diesem Material habe ich folgende Versuche angestellt. Auf die eben geschliffene Seite eines kleinen Glastroges, der schon bei früheren Versuchen benutzt worden war[1]), wurde über die kreisrunde Bohrung von 1,5 cm Durchmesser ein Stück der noch auf dem Silber befindlichen Platinfolie mit einer dünnen Siegellackschicht aufgekittet; auf den über die Oeffnung reichenden Rand des Metalles wurde wiederum mit einer dünnen Siegellackschicht eine Glasplatte mit der gleichen Bohrung von 1,5 cm Durchmesser gekittet. Nach völligem Erkalten des Siegellacks wurde die freie Silberschicht mit HNO_3 gelöst und das Pt gewaschen.

1) Arons, l. c. p. 205.

Digitized by Google

Es zeigte sich, dass das Platin völlig undurchlässig für Licht war; unter dem Mikroskop erwies es sich bei mehr als hundertfacher Vergrösserung ausserordentlich homogen; nur wenn die ganze Fläche bei genauem Absuchen unter Benutzung des mikrometrisch verschiebbaren Objecttischchens keine irgendwie verdächtige Stelle zeigte, wurde die Membran für den Versuch verwendet. Bei diesem stand der erwähnte Glastrog in einem grösseren; in beide tauchte je eine gut platinirte Platinelectrode von 15 cm^2 Fläche. Die Füllung mit Schwefelsäurelösung wurde möglichst gleichmässig vorgenommen, letzte Niveauunterschiede durch kleine Heber ausgeglichen, welche über Nacht den Inhalt beider Tröge verbanden.

Von den Platinelectroden führten die Leitungen zu einer Batterie von 2 oder 11 Accumulatoren; in die Leitung war zur Regulirung und Messung des Stromes ein Widerstandskasten und ein Westongalvanometer aufgenommen, das bei empfindlicher Schaltung etwa 15, bei weniger empfindlicher etwa 0,3 Ohm Widerstand besitzt. Vor Beginn der Versuchsreihen wurde der Widerstand zwischen den Endelectroden, so gut es ging, in der Wheatstone'schen Brücke mit Telephon gemessen. Die Versuchsreihe begann mit grossen Widerständen im äusseren Stromkreis; wo in der Tabelle neben dem gleichen Widerstandswerth mehrere durch — getrennte Werthe für die Stromintensität angegeben sind, ist zwischen den Ablesungen je eine halbe Minute verstrichen; die erste Ablesung ist so gut wie möglich unmittelbar nach Stromschluss gemacht; das Galvanometer ist vorzüglich gedämpft, sein Zeiger macht schnell und fast ohne Schwingungen seinen Ausschlag. Nachdem durch Ausschalten von Widerstand und Uebergang zur stärkeren Batterie die höchsten gewünschten Stromstärken erreicht waren, wurden zur Controlle der Unveränderlichkeit der Membran einige Messungen mit geringen Stromstärken wiederholt.[1]) Darauf wurde die Membran durchstossen und entfernt und eine gleiche Reihe von Messungen vorgenommen. Endlich wurde in derselben Flüssigkeit eine Messungsreihe

1) Auf diesen Vorzug des Platins für unsere Versuche weist schon Daniel (l. c. p. 248) hin.

Digitized by Google

ausgeführt, wenn in ganz gleicher Weise wie vorher an Stelle der Platinfolie ein Platinblech von 0,1 mm Dicke über die Oeffnung des kleineren Troges gekittet war. Ich gebe das gesammte Beobachtungsmaterial für zwei Reihen mit sehr verschieden concentrirten Lösungen.

Tabelle I.

Etwa 5 Proc. H_2SO_4-Lösung. Widerstand zwischen den Endelectroden ca. 10 Ohm (sehr schlechtes Minimum im Telephon).
Stromintensität (Milliamp.).

Nr.	Acc.	Ohm	Platinfolie	Freie Oeffnung	Platinblech 0,1 mm
1	2	10000	0,39	0,40	0,3—0,2—0,2
2		8000	0,48	0,49	0,32—0,25—0,22
3		5000	0,73—0,71	0,8—0,75	0,5—0,39—0,37
4		4000	0,92—0,87	1,0—0,95—0,92	0,63—0,45—0,42
5		2000	1,75—1,63—1,61	1,98—1,82—1,78	10,10—0,82—0,80
6		1000	3,2—2.93—2,91	3,9—3,4—3,21	2,0—1,47—1,35
7		500	5,7—4.95—4,80	7,6—6,15—5,63	3,0—2,3—2,14
8		200	10—9,5—9,5	17,5—12—11	5—4,5—4
9		100	17,5—13—12,5	34—22—21	9—5—5
10		50	28—17—15,5	65—40—40	13—7—6,5
11		20	40—19—18	150—83—82	16—11—10
12	11	1000	20—18—18	21—20—20	19—18—18
13		200	90—87—86	103—98—98	87,5—87—86
14		150	135—113—113	135—129—129	115—113—110
15		100	175—165—163	197—188—187	167—162—160
16		50	315—300—298	360—348—347	307—296—295
17	2	50	30—17,5—17,5	—	—

Bei Versuch 1—7 hat das Galvanometer einen Widerstand von 15 Ohm, bei den übrigen einen solchen von 0,3 Ohm. Die Tabelle zeigt bereits, dass die Stromintensität anfänglich (Versuch 1—4) fast die gleiche ist, ob die Oeffnung des kleineren Troges frei oder mit Platinfolie bedeckt ist; von Versuch 5—12 bleiben die Stromintensitäten bei Verschluss mit Platinfolie zwischen denen bei freier Oeffnung und bei Verschluss mit dickem Platinblech, bei wachsender Stromdichte den letzteren näherrückend; von 12—16 verhält sich die Platinfolie fast wie das dicke Blech. Nr. 17 zeigt, dass die Platinfolie durch die stärkeren Ströme nicht verändert ist.

Digitized by Google

Tabelle II.

H_2SO_4-Lösung etwa 0,05 Proc. Widerstand zwischen den Endelectroden 310 Ohm. Stromintensität (Milliamp.).

Nr.	Acc.	Ohm	Platinfolie	Freie Oeffnung	Platinblech 0,1 mm
1	2	10000	0,34—0,32—0,31	0,39—0,38—0,38	0,29—0,20—0,18
2		8000	0,40—0,39—0,39	0,48—0,45—0,43	0,35—0,21—0,21
3		5000	0,60—0,55—0,55	0.71—0,69—0,67	0,5—0,32—0,31
4		4000	0,70—0,67—0,66	0,89—0,81—0,80	0,6—0,4—0,40
5		2000	1,2—1,08—1,06	1,6—1,4—1,33	1,05—0,7—0,69
6		1000	1,3—1,59—1,54	2,8—2,23—2,12	1,6—1,11—1,03
7		500	2,6—2,10—2,00	4,3—3,3—3,10	2,1—1,5—1,30
8		190	3,7—2,68—2,45	6,5—4,7—4,5	3,1—2,0—1.8
9		0	5—3,25—2,85 —2,62—2,48 —2,38—2,31 —2,26—2,23	9—6,9—6,8 —6,75—6,73 —6,71—6,70 —6,70	4,5—2,5—2,18 —1.9—1,78 —1,65
10	11	4000	4,65—4,32—4,31	4,88—4,73—4,72	4,65—4,31—4,28
11		2000	8,5—7,96—7,91 —7,91	9,2—8,72—8,71	8,1—7,78—7,72
12		690	18—18—17,5	20—20—20	17,5—17—17
13		200	35—34—34	39—38—38,0	35—34—33,5
14		0	55—54—54	65—63—63	55—54—54
15	2	10000	0,37—0,35—0,34	0,30—0,30—0,30	—
16		5000	0,65—0,60—0,60	0,63—0,60—0,59	—
17		1000	2,0—1,65—1,60	2,6—2,2—2,2	—
18	11	2000	8,5—7,93—7,90	9,3—8,73—8,73	—

Bei Versuch 1—11 und 15—18 hat das Galvanometer 15 Ohm, bei 12—14 0,3 Ohm Widerstand. Das Bild ist dasselbe wie in Tab. I; in den ersten Reihen finden wir mit und ohne Platinfolie ziemlich gleiche Werthe, während sich in den Versuchen 12—14 die Platinfolie vom dicken Blech nicht unterscheidet.

Die Versuche 15—18 zeigen wieder, dass die Folie sich nicht geändert hat.

Mann kann übrigens wenigstens angenähert die Werthe der verschiedenen Polarisationen berechnen. Bezeichnet w den *gesammten* Widerstand des Kreises, also den in der „Ohm" überschriebenen Spalte angegebenen Werth vermehrt um den Widerstand der Tröge (10 bez. 310 Ohm) und des Galvanometers (15 bez. 0,3 Ohm), bezeichnet ferner A die electromotorische Kraft der Accumulatoren (4 bez. 22 Volt), E, e und ε die Werthe der Polarisation an den Endelectroden,

Digitized by Google

dem 0,1 mm dicken Platinblech und der Platinfolie, so ergiebt jede Reihe der Tabellen folgende Werthe:

$$A - E = w\, i_{\text{frei}}, \quad A - E - e = w\, i_{\text{dick}}, \quad A - E - \varepsilon = w\, i_{\text{folie}}.$$

Bildet man diese Werthe und aus ihnen E, $E + e$ und $E + \varepsilon$, so kann man e und ε ableiten, wenn man von $E + e$ und $E + \varepsilon$ *den* Werth von E abzieht, der der Stromstärke entspricht, bei welcher $E + e$ bez. $E + \varepsilon$ beobachtet wurde; es ist das nicht immer das E der nämlichen Zeile in der Tabelle.

So erhalten wir aus Tab. I und II folgende Tab. III und IV, indem wir für i immer den nach einer Minute abgelesenen Werth wählen.

Tabelle III.

Nr.	E	ε	e	i_ε	W_{Ohm}
1	0	0,1	2,0	0,39	257
2	0,1	0,1	2,2	0,48	208
3	0,2	0,2	2,2	0,71	282
4	0,3	0,2	2,3	0,87	230
5	0,4	0,4	2,2	1,61	248
6	0,7	0,3	2,2	2,91	103
7	1,0	0,5	2,3	4,80	104
8	1,7	0,3	2,2	9,5	32
9	1,7	0,9	2,3	12,5	72
10	1,6	1,5	2,3	15,5	97
11	1,6	1,9	2,0	18	106
12	} 1,6 (12–16)	2,4 (12–16)	2,4 { (12–16)	18	133
13				86	28
14				113	21
15				163	15
16				298	8

Tabelle IV.

Nr.	E	ε	e	i_ε	W_{Ohm}
1	0,1	0,7	2,1	0,31	2260
2	0,4	0,6	2,2	0,39	1540
3	0,5	0,6	2,3	0,55	1090
4	0,6	0,6	2,1	0,66	910
5	0,9	0,6	1,9	1,06	566
6	1,2	1,1	1,9	1,54	715
7	1,4	1,2	2,0	2,00	600
8	1,7	1,3	2,0	2,45	530
9	1,8	1,7	2,1	2,62	648
10	1,7	1,7	1,7	4,31	394
11	1,8	1,8	2,4	7,91	228
12	2,0	2,5	3,0	17,5	143
13	2,6	2,0	2,3	34	59
14	2,5	2,7	2,7	54	46
15	0,9	−0,4(!) (0,4)	—	0,34	(1180)
16	0,8	0,0 (0,3)	—	0,60	(500)
17	1,1	0,8 (0,7)	—	1,60	(437)
18	1,8	2,0	—	7,90	(253)

Namentlich die Werthe der Tab. IV zeigen, wie wenig genau die Messungen sind; doch zeigt die Spalte E, dass die Schwankungen in der so verdünnten Lösung wesentlich an den platinirten Electroden zu suchen sind. Sehr bemerkbar macht sich in Tab. IV Versuch 15 der negative (!) Werth von ε; die Stromintensität fiel mit unbedeckter Oeffnung etwas kleiner aus, als bei der Bedeckung mit Platinfolie (vgl. Tab. II Versuch 15). Dass hierbei kein principieller Fehler vorliegt, erkennt man, wenn man die *zeitlich* am nächsten liegenden Beob-

Digitized by Google

achtungen nach Durchstossung der Folie mit den Versuchen 15, 16 und 17 der Spalte $E + \varepsilon$ combinirt, nämlich die Versuche 1, 3 und 6 der Spalte E; dann ergeben sich statt der Werthe von ε in 15, 16 und 17 die daneben in Klammern stehenden.

Die Tab. III und IV zeigen unmittelbar, wie bei geringen Stromdichten die Polarisation an der 0,001 mm dicken Folie weit hinter derjenigen an einem 0,1 mm dickem Blech zurückbleibt, sich dieser aber bei wachsender Stromdichte nähert, bis sie sich endlich gar nicht mehr von ihr unterscheidet.

In der mit w überschriebenen Spalte stehen die Werthe $w = 1000\,\varepsilon / i_\varepsilon$, welche den Widerstand in Ohm bedeuten, der die Wirkung der Zwischenfolie ersetzen könnte. Auch hier finden wir die von Hrn. Luggin beobachtete Abnahme des „scheinbaren Widerstandes", ohne dass sich aber die Erklärung des Hrn. Luggin durch Zerstörung der Membran anwenden liesse. Die Controllversuche zeigen, dass die Membran ungeändert geblieben ist.

4. Schon oben (p. 683) habe ich darauf hingewiesen, dass die Ueberlegung des Hrn. Luggin, durch welche er den geringen Antheil eines Diffusionsvorganges an der Leitung darzuthun sucht, wenn überhaupt zulässig, doch für die Deutung der zur Sprache stehenden Erscheinung nicht von Belang ist. Hr. Luggin sagt (p. 708): „Nach meiner Meinung kann man sich nämlich von einem solchen Ausgleich keine andere plausible Vorstellung bilden, als dass die vom Strome abgeschiedenen Gase durch die Membran diffundiren entsprechend dem Drucke, unter welchem sie abgeschieden werden."

Dem gegenüber verweise ich auf die auch von Hrn. Luggin citirten Versuche Root's, über welche Helmholtz[1]) berichtet. Nach diesen Versuchen durchdringt *electrolytisch* an eine Pt-Platte von 0,02 mm Dicke herangebrachter H oder O[2]) diese Platte (20 mal dicker als unsere Folie) in

1) Helmholtz, Ges. Abh. 1. p. 835. 1882.

2) Hr. Luggin bemerkt p. 709: „Der Nachweis einer solchen Diffusion ist bisher nur für beträchtliche Wasserstoffpolarisationen an Metallen der Platingruppe gelungen." Er scheint zunächst übersehen zu haben, dass Helmholtz in der citirten Arbeit ausdrücklich hervorhebt, dass O mit derselben Schnelligkeit zur gegenüberliegenden Seite dringt wie H. Dafür, dass ähnliche Erscheinungen auch bei dem früher von

Digitized by Google

wenigen Minuten derart, dass sich an der entgegengesetzten Seite die betreffende Polarisation (H oder O) leicht nachweisen lässt. Die Wirkung bleibt aus, wenn das Gas *nicht* auf electrolytischem Wege an die Platte gebracht wird. Es ist also nicht der abgeschiedene Wasserstoff, der hier das Metall durchdringt.

Das wird um so plausibler, als sich in der Root'schen Untersuchung „die Wirkung von zwei Bunsen'schen Elementen nur unbedeutend grösser als von zwei Daniells zeigte“. Helmholtz sagt in Bezug hierauf: „Das letztere kann seinen Grund darin finden, dass bei eintretender electrolytischer Gasentwickelung die entweichenden Theile der Gase sich der Kraft entziehen, welche sie in das Platin hineindrängte und daher weitere Verstärkung der electromotorischen Kraft wohl die Wasserzersetzung vermehrt, aber nicht oder nur wenig die Eindrängung der Gase in das Platin steigert etc.“ Es handelt sich nicht um eine Diffusion von abgeschiedenen Gasen, die freilich sehr langsam verlaufen dürfte, sondern, um Helmholtz' Worte zu gebrauchen, um „eine electrische Kraft, welche die positiven Wasserstoffmolecüle in das Platin hinein*presst*“. Dass für die O-Ionen von Root die gleiche Beobachtung gemacht wurde, habe ich bereits betont.

Welche Verstärkung muss der hier beschriebene Vorgang aber erfahren, wenn in die ausserordentlich dünne Folie von beiden Seiten die entgegengesetzt geladenen Ionen von H und O eindringen! Mehr als das: sinkt die Dicke der Folie unter einen gewissen Werth, so wird man von Kräften zwischen den Ionen und dem Metall ganz absehen und nur die Wirkung der entgegengesetzt geladenen H- und O-Ionen aufeinander zur Erklärung des Polarisationsausgleiches heranziehen können. Das ist die Auffassung, von der ich zu meinen ersten Ver-

---

mir benutzten Gold erwartet werden durften, führe ich nur die Arbeiten von Fromme (Wied. Ann. **30.** p. 503 f. und p. 524. 1887) an. Aeltere unmittelbare Beobachtungen führt Faraday in der VI. Reihe der Experimental Researches (§§ 611 und 612) an. In dieser Reihe, welche sich mit der katalytischen Wirkung von Platin bei der Knallgasverbrennung beschäftigt, finden sich zahlreiche Bemerkungen, die mutatis mutandis auf unsere Versuche angewendet werden können, z. B. §§ 619, 625 bis 628, 658.

Digitized by Google

suchen in dieser Frage geleitet wurde. Bisher kenne ich keine Thatsache, welche dieser Deutung der Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen widerspricht, während andererseits behauptet werden darf, dass unsere Erklärung, an Bekanntes anknüpfend, alle Erscheinungen auf diesem Gebiete ungezwungen darstellt.

Man kann unsere Anschauung auch folgendermaassen aussprechen: Geht ein Strom in H_2SO_4-Lösung von einer Seite einer sehr dünnen Edelmetallplatte zur anderen, so beeinflussen sich bei mässigen Stromdichten die beiderseitigen Polarisationen in einer mit zunehmender Dicke rasch abnehmenden Stärke in der Weise, dass die Doppelschichten sich entweder gar nicht oder nur unvollkommen ausbilden. Bei zunehmender Stromdichte wird ein Punkt erreicht, bei welchem die herangeführten Ionen so zahlreich sind, dass sich trotz des Ausgleiches zwischen einer grossen Zahl derselben die Doppelschichten völlig ausbilden.

Die kritische Stromdichte ist nicht scharf definirt. Es scheint, als ob die völlige Herstellung der Doppelschichten innerhalb eines gewissen Intervalls plötzlich vor sich geht (Verzüge). In dem Augenblick der Herstellung der Doppelschichten steigt die Potentialdifferenz auf den zur Wasserzersetzung nöthigen Werth und die Entwickelung von Gasblasen wird beobachtet. Von diesem Augenblick an verhält sich die Folie wie ein dickes Metallblech — eine gegenseitige Beeinflussung der Polarisationen ist nicht mehr zu beobachten; vermuthlich wird die Doppelschicht, wenn einmal ausgebildet, für Verluste nach der Metallseite hin durch Gewinn von der Flüssigkeit her leicht ergänzt.

Ich habe diese Ausführungen, welche ich bereits in meiner letzten Mittheilung zur Erläuterung der früheren Luggin'schen Versuchsergebnisse gemacht habe, etwas zusammenhängender und ausführlicher wiederholt, weil Hr. Luggin in seiner Entgegnung sie als eine „Erklärung“ nicht anerkannte; ich hoffe, dass die neue Fassung alle Bedenken beseitigt.

Digitized by Google

6. *Ueber das magnetische Verhalten galvanischer Eisen-, Nickel- und Cobaltniederschläge;*
von W. Leick.

Einleitung.

Es ist bekannt, dass Eisensorten, die nur wenig in ihrer chemischen Zusammensetzung voneinander abweichen, ein ganz verschiedenes magnetisches Verhalten zeigen können. Während aber Eisen- und Stahlsorten der verschiedensten Art auf ihre magnetischen Eigenschaften geprüft worden sind (ich erinnere nur an die eingehenden Untersuchungen Hopkinson's), ist das galvanisch niedergeschlagene Eisen verhältnissmässig wenig untersucht worden, und die Angaben, welche sich darüber in der Literatur vorfinden, gehen zum Theil weit auseinander. Nur so viel scheint man mit einiger Sicherheit schliessen zu können, dass das Eisen, je nach den Lösungen, aus denen es niedergeschlagen wird, ein verschiedenes magnetisches Verhalten zeigt. Die meisten Forscher, so besonders Holz[1]) und Beetz[2]), sprechen dem galvanischen Eisen eine bedeutende Coercitivkraft und eine grosse Härte zu. Der letztgenannte Forscher gibt ferner an, dass aus salmiakhaltigen Lösungen niedergeschlagenes Eisen in besonders hohem Grade des permanenten Magnetismus fähig sei, das aus salmiakfreien Lösungen gewonnene aber in geringerem Maasse. Andere Angaben dagegen stehen in einem entschiedenen Widerspruch zu diesen Ansichten. So sagt Krämer[3]), dass aus Eisenchlorürlösung niedergeschlagenes Eisen so weich sei, dass man es an den Rändern mit einem Messer schneiden könne.

Ferner gibt Klein[4]) an, dass Eisen, aus einer Mischung von Eisenvitriol und schwefelsaurer Ammoniaklösung niedergeschlagen, keinen permanenten Magnetismus zu besitzen

---

1) Holz, Pogg. Ann. **151.** p. 69. 1874.

2) Beetz, Pogg. Ann. **111.** p. 365. 1860; **152.** p. 484. 1874.

3) Krämer, Dingl. polyt. Journ. **111.** 1861.

4) Klein, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg. **13.** 1868.

Digitized by Google

scheine, und v. Jakobi[1]) glaubt, dass galvanisches Eisen sich wie weiches Eisen verhalte und zu Inductionsapparaten etc. verwendet werden könne.

Bei diesen verschiedenen und zum Theil sich widersprechenden Angaben schien es mir von Interesse zu sein, das magnetische Verhalten galvanischer Eisenniederschläge einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und namentlich die Susceptibilität und specifische Magnetisirung desselben in absolutem Maasse auszudrücken, was meines Wissens bisher noch nicht geschehen ist. Es lag nahe, auch die dem Eisen verwandten Metalle, die des Ferromagnetismus fähig sind, wie Nickel und Cobalt, mit in den Bereich der Betrachtung zu ziehen.

Der eigentlichen Untersuchung aber mag eine kurze Beschreibung der Herstellung der galvanischen Niederschläge aus den benutzten Lösungen vorangehen, zumal da man eine ganze Reihe von Vorsichtsmaassregeln anwenden muss, um wirklich glänzende, metallische Niederschläge zu erhalten, während sich bei Nichtbeachtung derselben meist schwarze, nicht homogene Niederschläge bilden.

Herstellung der galvanischen Niederschläge.

Die Eisensalzlösungen, die bei der Herstellung galvanischer Niederschläge wohl am häufigsten angewandt werden, sind die Böttger'sche[2]) Lösung, bestehend aus schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenchlorür mit Salmiak in concentrirten Lösungen, die von Stammer[3]), ferner die Jakobi-Klein'sche Lösung aus Eisenvitriol und Bittersalz zusammengesetzt, und einige andere, von denen hier besonders eine salmiakhaltige Eisenvitriollösung erwähnt sein mag, bei der in einem halben Liter destillirtem Wasser 13 g Eisenvitriol und 6 g Salmiak enthalten sind.

Für die vorliegende Arbeit wurden Eisenniederschläge aus folgenden drei Lösungen dargestellt: 1. aus schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol $FeSO_4 + 7H_2O$) mit und

1) v. Jakobi, Pogg. Ann. **149.** p. 341. 1872.

2) Böttger, Polyt. Notizbl. I, Nr. 4 u. Pogg. Ann. **67.** p. 117. 1846; Dingl. polyt. Journ. **99.**

3) Stammer, Dingl. polyt. Journ. **161.**

Digitized by Google

ohne Salmiak in verschiedenen Concentrationen, 2. aus Eisenchlorür ($FeCl_2 + 4\,H_2O$) ebenfalls mit und ohne Salmiak, 3. aus Eisenammoniumsulfat. Für die Nickelniederschläge wurde Nickelammoniumsulfat und für die Cobaltniederschläge Cobaltosulfat benutzt.

Es stellte sich nun bei allen Versuchen als absolut erforderlich heraus, dass die benutzten Krystalle chemisch rein sein mussten, wenn glatte Niederschläge erzielt werden sollten. Hatten die Salze längere Zeit gestanden, so wurden sie meist durch Verwitterung trübe und unbrauchbar und mussten durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Es mag gleich hier, um Irrthümer auszuschliessen, erwähnt werden, dass nicht selbständige Platten von galvanischem Eisen untersucht wurden, sondern lediglich galvanische Metallüberzüge, die in verschieden dicken Schichten auf der Kathode niedergeschlagen wurden. Letztere bestand bei allen Versuchen aus cylindrischen Messing- oder Kupferstäben von ungefähr 12 cm Länge und einem Durchmesser von 2—4 mm. Als Anoden wurden Platten benutzt, welche bei Eisenniederschlägen aus reinem Eisen, bei Nickel- und Cobaltniederschlägen aus Nickel, bez. Cobalt bestanden. Es versteht sich von selbst, dass positive wie negative Electrode vor dem Gebrauche auf das sorgfältigste gereinigt werden musste. Namentlich ist die absolute Reinheit der Kathode aber zum guten Gelingen der Niederschläge unbedingt erforderlich.

Die Electrolyse der Eisensalze wurde dann in folgender Weise ausgeführt. Zwei mit der betreffenden Lösung gefüllte Gläser standen durch eine gebogene Glasröhre voll gleicher Flüssigkeit, die beiderseits mit Pergamentpapier verschlossen war, in Verbindung. In das eine Glas tauchte die positive, in das andere die negative Electrode. Bei einer Anzahl von Versuchen wurden die beiden Gläser durch eine **U**-förmig gebogene Röhre ersetzt, in deren einen Schenkel die Anode, in deren anderen die Kathode hineingebracht wurde. Doch durfte bei dieser Anordnung die Zeit der Electrolyse nicht allzu lange ausgedehnt werden, da sonst infolge der Wanderung der Ionen die Flüssigkeiten in den beiden Armen der Röhre sich austauschten und an der Kathode sich ein schlammiger Niederschlag bildete. Für die meisten Stäbe jedoch, deren

Digitized by Google

Herstellung weniger als eine Stunde Zeit erforderte, konnte diese Methode unbedenklich in Anwendung gebracht werden. Als Stromerzeuger wurden ausschliesslich Daniell'sche oder Bunsen'sche Elemente benutzt, ausserdem aber in den Stromkreis für gewöhnlich noch ein Ampèremeter zur Messung der Stromintensität und ein Regulirwiderstand eingeschaltet.

Die grössere Anzahl der Niederschläge wurde bei gewöhnlicher Zimmertemperatur hergestellt. Bei einigen Versuchen aber wurde die zu electrolysirende Flüssigkeit in einer Kältemischung bis nahe auf 0° abgekühlt. Die Niederschläge schienen dann etwas glatter zu werden.[1]) Immerhin aber war der Unterschied so gering, dass ich das bessere Ausscheiden des Metalles bei niedriger Temperatur nicht als unbedingtes Gesetz hinzustellen wage.

Was die Concentration der Lösungen anbetrifft, so benutzte ich vielfach die oben angeführte, die 13 g Eisenvitriol und 6 g Salmiak in einem halben Liter Wasser enthält. Doch habe ich auch aus ganz concentrirten und aus ganz verdünnten Eisensalzlösungen gute Niederschläge erhalten, sodass meiner Ansicht nach zu dem Gelingen der Metallüberzüge die Concentration der verwandten Lösung von verhältnissmässig untergeordneter Bedeutung ist.

Eine weit wichtigere Rolle aber als Temperatur und Concentration spielt die bei der Electrolyse benutzte Stromstärke. Bei ganz geringen Intensitäten bildeten sich die Niederschläge sehr langsam und wurden oft, wahrscheinlich infolge der allmählichen Verunreinigung der Flüssigkeit, schwarz und schlammig. Am besten erwies sich für die Eisenniederschläge eine Stromstärke von etwa 0,1—0,2 Amp. Bei stärkeren Strömen störte die lebhafte Wasserstoffentwickelung an der Kathode, und das Metall, welches sich niederschlug, war zwar glänzend und rein, aber wenig cohärent und von körniger oder pulverförmiger Structur; bei längerem Electrolysiren lösten sich sogar kleine Stücke und Streifen des Metalles von der Kathode ab. Die Untersuchung solcher Stückchen ergab, dass sie durchweg äusserst spröde und so hart waren, dass man mit ihnen sogar gewöhnliches Glas (Härte etwa 5) zu ritzen vermochte.

1) Vgl. Koepsel, Wied. Ann. 26. p. 478. 1885.

Digitized by Google

Für Nickel und Cobalt waren die Stromdichten, bei denen ich die besten Niederschläge erhielt, wesentlich grösser als beim Eisen, überhaupt mussten wegen der starken Polarisation des Nickels[1]) stärkere Ströme verwandt werden.

Schliesslich versuchte ich noch, in ähnlicher Weise Niederschläge von Nickeleisen aus einer Mischung von Nickelammoniumsulfat und Eisenvitriol herzustellen. Als Anoden verwandte ich aufeinandergelegte oder nebeneinandergestellte Platten von reinem Eisen und Nickel. Die Niederschläge, welche ich so auf der Kathode erhielt, waren gut zusammenhängend und metallisch glänzend und enthielten thatsächlich, wie die Untersuchung ergab, Eisen und Nickel. In entsprechender Weise gelang es mir, aus einer Mischung von Cobaltosulfat und Eisenvitriol Cobalteisen darzustellen.

Anordnung und Methode.

Die Anordnung der Versuche, im wesentlichen der Methode von Joh. Müller[2]) entsprechend, war folgende. Zu beiden Seiten eines Wiedemann'schen aperiodischen Spiegelgalvanometers waren zwei einander möglichst gleiche Drahtspiralen von bekannten Dimensionen aufgestellt, durch welche hintereinander der zur Magnetisirung benutzte und von mehreren Bunsen'schen Elementen erzeugte Strom hindurchgeschickt werden konnte. So wurde die Ablenkung, die die Rolle für sich allein auf das Galvanometer ausüben würde, aufgehoben, oder doch wenigstens auf ein Minimum beschränkt. Das Galvanometer selbst wurde mittels eines äusserst zuverlässigen Ampèremeters von Carpentier in Paris auf Ampère geaicht. Ausserdem befand sich in dem Stromkreis noch ein Regulirwiderstand von 0,1—5000 Ohm, welcher in bequemer Weise eine Aenderung der Stromstärke ermöglichte. Der zu untersuchende Kupfer- bez. Messingstab wurde nun mitsammt dem Eisenüberzug, der durchschnittlich eine Länge von 4 cm hatte, bis in die Mitte der einen Rolle gebracht und die Ablenkung beobachtet, welche durch das Eisen in der ersten Hauptlage

1) Vgl. E. Vogel, „Ueber die galvanische Polarisation von Nickel, Cobalt und Eisen". Inaug.-Dissert. Greifswald 1895; ferner Beibl. 1896.

2) Vgl. Müller-Pouillet, Lehrb. der Phys. 1889.

Digitized by Google

bei bekannter Stromstärke hervorgerufen wurde. Die Scala des Fernrohres befand sich in einer Entfernung von 226 cm vom Spiegel des Instrumentes.

Von der vollständigen Anwendbarkeit dieser Anordnung überzeugte ich mich dadurch, dass ich für mehrere Stäbe weichen Eisens in verschiedenen Entfernungen vom Galvanometer die temporären magnetischen Momente ermittelte und gut übereinstimmende Resultate erhielt.

So konnte ich denn zu der Untersuchung der galvanischen Eisenniederschläge übergehen. Zuvor aber noch einige Worte über die Factoren, welche bestimmt werden sollten, und über etwaige Fehlerquellen, die aus der Anordnung der Versuche entstehen könnten. Wird ein Eisenstab in ein magnetisches Feld, etwa in eine von einem electrischen Strome durchflossene Drahtspirale gebracht, so wird derselbe magnetisch und die Grösse seiner Magnetisirung ist von der Intensität des benutzten Stromes abhängig. Es zeigt sich aber, dass mit wachsender Feldstärke die Magnetisation nicht ins Unbegrenzte zunimmt, sondern sich allmählich einer oberen Grenze nähert, die bei weichem Eisen viel schneller erreicht wird, als bei hartem Stahl. Die durch geeignete Messungen erhaltenen Zahlenwerthe der magnetisirenden Kraft und der Magnetisation kann man zum Aufzeichnen von Curven benutzen, indem man die Feldstärken als Abscissen, die zugehörigen specifischen Magnetisirungen aber als Ordinaten aufträgt. Zur besseren Vergleichung der verschiedenen Resultate schien es mir angebracht, alle Messungen im absoluten C.-G.-S.-Maasssystem zu geben. Zu diesem Zwecke ist zunächst die Feldstärke im Innern der Magnetisirungsspirale zu berechnen. Man erhält dieselbe bekanntlich aus der Formel

$$H = 4\pi n i \cdot \frac{l}{\sqrt{r^2 + l^2}},$$

wo n die Zahl der Drahtwindungen pro Centimeter, $2l$ die Länge und r den Radius der Spirale bedeutet. Die Intensität des electrischen Stromes, i, ist dabei in absoluten Einheiten zu messen, wobei zu berücksichtigen ist, dass 10 Amp. eine electromagnetische Einheit der Stromstärke bedeuten. Bei der von mir benutzten Magnetisirungsrolle betrug $n = 14{,}5$

Digitized by Google

und der Factor

$$\frac{l}{\sqrt{r^2 + l^2}} = 0{,}996\,,$$

sodass also ein Strom von 1 Amp. einer Feldstärke von etwa 18 absoluten Einheiten entspricht. Da die Induction der Magnetisirungsspirale durch die Compensationsspirale aufgehoben wurde, so kam es nur darauf an, die Feldstärke H und die in der Arbeit mit J bezeichnete Grösse der Magnetisation, d. h. die specifische Magnetisirung des Eisens zu suchen. Bei der Bestimmung von J beachte man, dass es zugleich das auf die Volumeneinheit reducirte magnetische Moment darstellt. Das Moment eines Stabes ist aber leicht aus der Ablenkung der Galvanometernadel nach der Formel:

$$M = \frac{T}{2}\left(\frac{r^5 \operatorname{tg} \alpha + r_1^5 \operatorname{tg} \alpha_1}{r^2 - r_1^2}\right),$$

oder für weitere Entfernungen auch aus der Gleichung

$$M = \frac{T}{2}\, r^3 \left(1 - 2\,\frac{l^2}{r^2}\right) . \operatorname{tg} \alpha$$

zu bestimmen, wo T die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus und l den Polabstand bedeuten. Sind so die Grössen H und J berechnet, so findet man aus der Gleichung $J = \varkappa H$ leicht $\varkappa$, d. h. die Magnetisirungsfunction oder Susceptibilität, und aus $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$ μ, d. h. die Permeabilität des Eisens.

Da es für alle folgenden Untersuchungen von Wichtigkeit war zu wissen, ob nicht vielleicht das Material der Kathode auf die niedergeschlagenen Eisenmassen irgend welchen Einfluss hervorriefe, so wurden unter möglichst gleichen Bedingungen Metallüberzüge auf einem Kupfer-, einem Messing- und einem Kohlenstabe hergestellt. Es zeigte sich nun ein vollständig übereinstimmendes Verhalten dieser drei Stäbe, sodass eine Beeinflussung der Niederschläge durch das Material der Kathode als ausgeschlossen erscheint. Ferner war darauf zu achten, ob nicht etwa die Kupfer- und Messingstäbe schon für sich allein einen Ausschlag der Galvanometernadel ergeben würden. Allerdings beobachtete ich, dass bei starken magnetisirenden Kräften die blossen Stäbe, wahrscheinlich infolge geringer

Digitized by Google

Beimengungen von Eisen, eine wenn auch sehr kleine Ablenkung der Nadel hervorbrachten. Diese Wirkung war aber bei schwachen inducirenden Kräften so gering, dass sie unbedenklich ausser Acht gelassen werden konnte. Wo aber grössere Stromintensitäten angewendet wurden, musste ein Correctionsglied angebracht werden, welches durch die Ablenkung, die der Kupferstab allein verursacht, gegeben ist. Nachdem so etwaige Bedenken beseitigt waren, konnte ich an die Ausführung der eigentlichen Messungen gehen.

Magnetisches Verhalten der Eisenniederschläge.

a. Niederschläge aus Eisenvitriol.

Die aus schwefelsaurem Eisenoxydul gewonnenen Niederschläge zeigten von vornherein ziemlich bedeutenden permanenten Magnetismus. Aus dem Electrolyt entfernt und in die Magnetisirungsspirale gebracht, verursachten sie, ohne magnetisirt zu sein, eine Ablenkung der Nadel, die dem Gewichte der Niederschläge sehr nahe proportional war. So ergab beispielsweise ein Stab mit 11 mg Eisen eine ursprüngliche Ablenkung von sieben Scalentheilen, zwei andere von 41 und 60 mg Gewicht, aus derselben Lösung hergestellt, einen Ausschlag von 24 bez. 36 Scalentheilen. Dieselbe Erscheinung beobachtete ich im weiteren Verlauf der Untersuchungen bei allen anderen Stäben in mehr oder minder hohem Grade. Es genügt also schon die richtende Kraft des Erdmagnetismus, um die Eisenniederschläge bei ihrer Entstehung zu beeinflussen und ihnen ein dauerndes magnetisches Moment zu verleihen. Für die weiteren Versuche stellte ich zunächst drei Eisenniederschläge aus einer salmiakhaltigen Lösung her, die alle angenähert dieselbe Länge besassen, gleichmässig metallisch glänzten und so cohärent waren, dass man mit der Lupe keine Unregelmässigkeiten in der Structur erkennen konnte. Alle drei waren auf Messingstäbe niedergeschlagen und hatten ein Gewicht von 4 bez. 16 und 60 mg. In den nachfolgenden Tabellen sind diese Stäbe der Reihe nach mit I, II und III bezeichnet.

Digitized by Google

Tabelle 1 (Stab I).[1]

i	H	p	J
0	0	−1	−94
0,2	3,6	0	0
0,4	7,2	1	+94
0,6	10,8	2	188
0,8	14,4	3	282
1,0	18	3,9	366
1,2	21,6	5,0	469
1,4	25,2	6,0	562
1,6	28,8	7,2	677
1,8	32,4	8,1	761
2,0	36	9,0	846
2,2	39,6	9,7	912
2,6	46,8	11,1	1043
3,0	54	12,4	1156
4,0	72	14,5	1363
5,0	90	16	1500

Die erste Verticalreihe enthält unter der Rubrik i die benutzten Stromintensitäten in Ampère ausgedrückt, die zweite unter H die Feldstärken im absoluten Maass, die dritte unter p den Ausschlag der Galvanometernadel und die vierte schliesslich die specifische Magnetisirung des Eisens ebenfalls im C.-G.-S.-System. Man ersieht aus der Tabelle, dass etwa bis zu einer Feldstärke von 40 Einheiten die Magnetisation des Eisens ziemlich proportional mit der Stromintensität wächst. Später steigt die specifische Magnetisirung langsamer an, ohne sich jedoch schon merkbar asymptotisch einer oberen Grenze zu nähern. Selbst bei einer Feldstärke von 90 $\mathrm{cm}^{-1/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$ ist der Sättigungspunkt noch nicht erreicht, während man bei weichem Eisen, wie es beispielsweise zu Inductionsapparaten benutzt wird, schon mit einer Feldstärke von zehn Einheiten der Sättigung ziemlich nahe kommt. Das galvanische Eisen gleicht also in dieser Beziehung mehr dem harten Stahl, als dem weichen Eisen. Die Werthe für die Magnetisirungsfunction $\varkappa$ sind für die in der Tabelle angegebenen Feldstärken der Reihe nach folgende:

$H =$	7,2	10,8	14,4	18	21,6
$\varkappa =$	13	17,4	19,6	20,3	21,7
$H =$	25,2	28,2	32,4	36	39,6
$\varkappa =$	22,3	23,5	23,5	23,5	23,0
$H =$	46,8	54	72	90	
$\varkappa =$	22,3	21,4	18,9	16,7	

1) Vgl. die graphische Darstellung am Ende der Arbeit.

Digitized by Google

Diese Werthe sind im allgemeinen etwas höher, als die entsprechenden für Gusseisen. Für weiches Eisen dagegen ist bei geringer Feldstärke die Susceptibilität weit grösser, bei starken magnetisirenden Kräften ungefähr ebenso gross, wie die des galvanischen Eisens. Ueberhaupt ist bei letzterem das Maximum von $\varkappa$, das für weiches Eisen bei einer Feldstärke von etwa 5, hier aber bei einer solchen von 35 Einheiten liegt, lange nicht so stark ausgeprägt, als beim weichen Eisen. Dagegen erreicht in starken Feldern die specifische Magnetisirung des galvanischen Eisens fast ebenso hohe Werthe, wie die des Schmiedeeisens. Ganz analog dem Stabe I zeigte sich das magnetische Verhalten von II und III, wie es aus den nachfolgenden Tabellen zur Genüge ersichtlich ist:

Tabelle 2 (Stab II).

i	H	p	J	$\varkappa$
0,5	9	24	149	16,6
0,8	14,4	54	335	23,3
1,3	23,4	102	623	27,0
2,0	36	130	806	22,3
3,0	54	171	1060	19,6
3,5	63	190	1190	17,3
4,2	75,6	214	1320	17,5

Tabelle 3 (Stab III).

i	H	p	J	$\varkappa$
0,5	9	109	223	24,8
0,8	14,4	226	361	25,2
1,3	23,4	421	670	28,6
2,0	36	498	797	22,1
3,0	54	650	1040	19,3

Bei beiden Stäben wurde ferner auch das permanente magnetische Moment untersucht, und es ergab sich, dass das galvanische Eisen eine ausserordentlich hohe Coercitivkraft besitzt.

Nachdem Stab II und III mit einer Feldstärke von 54 Einheiten magnetisirt worden waren, ergab sich

	II	III
Tempor. Mom.	171^p	650^p
Perman. „	111^p	407^p

Das Verhältniss vom temporären zum permanenten Magnetismus ist also bei II = 1,54, bei III = 1,58. Nach mehr-

Digitized by Google

maligem heftigen Erschüttern der Stäbe betrugen die Ausschläge für das permanente magnetische Moment bei II der Reihe nach 110, 109, 109, 109, bei III 403, 402, 400, 400 Scth. Nach 21 Tagen gab eine Wiederholung der Messungen 109 bez. 399^p. Es zeigt sich somit, dass der permanente Magnetismus des galvanischen Eisens fast gar nicht durch Erschüttern oder Liegen des Stabes geschwächt wird. Es mag hier noch eine weitere Thatsache angeführt werden, aus der man ebenfalls ersieht, dass dem galvanischen Eisen eine hohe Coercitivkraft zukommt. Bei der Electrolyse einer salmiakhaltigen Eisenvitriollösung unter Anwendung eines stärkeren Stromes hatte sich eine wenig zusammenhängende Eisenschicht gebildet, sodass kleine Stücke derselben vorsichtig mit dem Messer abgelöst werden konnten. Auf diese Weise erhielt ich eine glänzende Eisenlamelle von 17 mm Länge, 2 mm Breite und einem Gewicht von beinahe 7 mg.

An einem Electromagneten magnetisirt, ergab dies Eisen einen specifischen Magnetismus pro Masseneinheit = 48,5 $cm^{5/2}\,g^{-1/2}\,sec^{-1}$, während nach F. Kohlrausch[1]) das Moment gewöhnlicher Stahlmagnete etwa 40, das der besten langgestreckten Magnete bis 100 absolute Einheiten pro Grammmasse beträgt.

Bei allen diesen Versuchen wurde der magnetisirende Strom nicht plötzlich geschlossen oder unterbrochen, sondern seine Intensität beim Schliessen ganz allmählich von Null bis zu der gewünschten Stärke gesteigert, beim Oeffnen ebenso allmählich wieder auf Null heruntergebracht. Indessen zeigte sich diese Vorsichtsmaassregel, die beim Magnetisiren dickerer Eisenstäbe nie ausser Acht gelassen werden darf, bei den Niederschlägen, die höchstens eine Dicke von 0,02 mm erreichten, als überflüssig, indem der Ausschlag der Galvanometernadel derselbe blieb, ob nun der Strom plötzlich oder allmählich geschlossen oder geöffnet wurde.

Die aus salmiakfreien Eisenvitriollösungen hergestellten Niederschläge zeigten ein etwas geringeres temporäres und permanentes Moment als die Stäbe I—III. Ich möchte aber diese Erscheinung, die Beetz[2]) schon zum Theil angeführt hat, lediglich den ungünstigeren Structurverhältnissen der

1) F. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik 1892.

2) Beetz, Pogg. Ann. 111 u. 152.

Digitized by Google

Niederschläge aus salmiakfreien Lösungen zuschreiben. Diese Stäbe zeigten sich nämlich lange nicht so homogen und glänzend, sodass daraus, vielleicht auch durch die Bildung von Folgepunkten, die schon Beetz[1]) in ähnlichen Fällen beobachtet hat, der geringere specifische Magnetismus erklärlich ist.

Was mich in dieser Ansicht noch bestärkt hat, ist der Umstand, dass sehr dünne Niederschläge aus salmiakfreien Eisenvitriollösungen, die bei der kurzen Dauer der Electrolyse glatt und gleichmässig ausgefallen waren, sehr angenähert dasselbe Verhalten hinsichtlich des temporären und permanenten Magnetismus zeigten, wie die aus salmiakhaltigen Lösungen gewonnenen Niederschläge. Bei allen Stäben aber beobachtete ich eine Erscheinung, die ich hier kurz erwähnen möchte. Je dünner nämlich die Metallüberzüge waren — und bei einigen betrug die aus den Dimensionen und dem Gewichte berechnete Dicke nur 0,001—0,01 mm — um so mehr näherte sich das Verhältniss des temporären zum permanenten Magnetismus der Eins. So gab ein ganz dünner Niederschlag von noch nicht 1,5 mg Gewicht temporär einen höchsten Ausschlag von 7,5, permanent aber eine Ablenkung von 7,3 Scth. Dieselbe Erscheinung ist schon in der Abhandlung von Beetz:[2]) „Ueber die inneren Vorgänge, welche die Magnetisirung bedingen", erwähnt und unter der Annahme drehbarer Molekularmagnete erklärt worden.

b. Niederschläge aus Eisenchlorürlösung.

Die Herstellung der Metallüberzüge aus Eisenchlorürlösung bot etwas grössere Schwierigkeiten wahrscheinlich deswegen, weil die Krystalle schwerer frisch zu erhalten sind. Sie verwittern leicht, trüben dann die Lösung und geben zu einem schwarzen, schlammigen Niederschlag Veranlassung. Besonders leicht werden die Niederschläge auf der, der Anode zugekehrten Seite der Kathode schlecht und unhomogen, eine Erscheinung, die sich später auch bei den Nickelniederschlägen zeigte. Am eingehendsten wurden die folgenden drei Stäbe untersucht, die sämmtlich glatt und homogen waren, wenn sie auch nicht ganz den lebhaften Glanz der Stäbe I—III er-

1) Beetz, Pogg. Ann. **152.** p. 484. 1874.
2) Beetz, Pogg. Ann. **111.** p. 365. 1860.

Digitized by Google

reichten: Stab IV 10 mg Eisen aus Eisenchlorürlösung mit Salmiak, Stab V 13,9 mg und Stab VI 40,1 mg *Fe* aus $Fe\,Cl_2$ ohne Salmiak. Das magnetische Verhalten ist aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

Tabelle 4 (Stab IV).

i	H	p	J	$\varkappa$
0,2	3,6	3	22	6,1
0,4	7,2	12	89	12.4
0,6	10,8	20	148	13.8
0,8	14,4	31	229	15,9
1,0	18	50	370	20,5
1,2	21,6	65	481	
1,4	25,2	75	555	22,0
1,6	28,8	86	636	22,1
1,8	32,4	99	733	
2,0	36	110	814	22,6
2,2	39,6	120	888	22,4
2,6	46,8	134	992	21,2
3,0	54	151	1120	20,9
0	0	84	622	

Tabelle 5 (Stab V.)

i	H	p	J	$\varkappa$
0,2	3,6	5	26	7,2
0,4	7,2	20	143	14,7
1,0	18	53	281	15,6
1,4	25,2	80	424	16,8
2,0	36	114	604	16,8
2,6	46,8	145	769	16,3
3,0	54	156	827	15,3
3,5	63	185	981	15,5
4,0	72	220	1166	16,2
5,0	90	250	1325	14,7

Tabelle 6 (Stab VI).

i	H	p	J	$\varkappa$
0,2	3,6	10	19	5,3
0,4	7,2	45	83	11,5
0,6	10,8	69	128	11,9
0,8	14,4	110	205	14,7
1,0	18	150	279	15,5
1,4	25,2	210	391	15,6
2,0	36	330	614	17,0
2,2	39,6	365	679	17,1
3,0	54	448	833	15,4
0	0	230	428	

Digitized by Google

Es folgt aus den Tabellen, dass auch bei diesem Eisen von einer gewissen Stromstärke an die Ausschläge ziemlich proportional der magnetisirenden Kraft zunehmen, ohne auch hier vollständig den Sättigungspunkt zu erreichen, wenn auch die Annäherung an denselben deutlich erkennbar ist. Das Moment der Stäbe V und VI ist pro Masseneinheit einander ziemlich gleich, das von Stab IV dagegen ist etwas grösser. Ueberhaupt scheint bei sonst gleichem Material die specifische Magnetisirung um so höhere Werthe zu erreichen, je dünner die Niederschläge sind, was wohl seinen Grund in der leichteren Durchmagnetisirung haben mag. Ausserdem kann bei dickeren Schichten die specifische Magnetisirung durch Selbstinduction geschwächt werden.

Die Ausschläge für die Stäbe IV, V und VI sind auf dieselbe Entfernung von der Galvanometernadel bezogen, können also direct untereinander verglichen werden. Eine Nebeneinanderstellung der Stäbe I—III mit IV—VI zeigt ferner, dass die aus Eisenvitriollösung hergestellten Niederschläge ein etwas höheres temporäres magnetisches Moment besitzen, als die aus Eisenchlorür gewonnenen. Infolge dessen sind auch die Werthe für die Susceptibilität der Eisenchlorürstäbe und für ihre Permeabilität, die in den Tabellen nicht mit angegeben ist, sich aber leicht aus der Formel $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$ ergeben würde, etwas kleiner, als die entsprechenden Werthe der Stäbe I—III. Der permanente Magnetismus von IV, V und VI ist ebenfalls etwas geringer, als bei den Niederschägen aus Eisenvitriollösung, immerhin aber noch recht bedeutend und auch durch Erschüttern wenig oder gar nicht zu schwächen.

Es fällt vielleicht auf, dass alle vorstehenden Tabellen mit einer verhältnissmässig hohen Feldstärke beginnen, bei der weiches Eisen schon ein Drittel oder die Hälfte seines höchsten specifischen Magnetismus erreicht haben würde. Der Grund hierfür liegt darin, dass die galvanischen Stäbe, wie schon oben erwähnt wurde, gleich von vornherein einen permanenten Magnetismus zeigten, der erst durch eine Feldstärke von mehreren Einheiten aufgehoben werden konnte.

Um den Einfluss sehr geringer magnetisirender Kräfte noch beobachten zu können, beschloss ich, einige Stäbe durch Ausglühen unmagnetisch zu machen. Anfangs stellten sich

Digitized by Google

dem Schwierigkeiten entgegen, da durch die ungleichmässige Ausdehnung des Eisens und des Kupfers, auf dem es niedergeschlagen war, der Metallüberzug leicht Sprünge bekam, oder kleine Stückchen des Eisens sich loslösten, sodass ein Vergleich mit dem ungeglühten Stabe illusorisch wurde. Endlich gelang es mir jedoch, den Stab IV durch ganz allmähliches Glühen in Kreidepulver seines permanenten Magnetismus zu berauben, ohne dass die Homogenität des Niederschlages dadurch gelitten hätte. Das magnetische Verhalten dieses geglühten Stabes ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen und kann direct mit der Tabelle IV, die das Verhalten desselben Stabes vor dem Glühen gibt, verglichen werden.

Tabelle 7 [1]) (Stab IV geglüht).

i	H	p	J	$\varkappa$
0	0	0	0	—
0,05	0,9	21	155	172
0,1	1,8	35	259	144
0,2	3,6	60	444	123
0,6	10,8	77	570	53
0,9	16,2	91	673	41,5
1,2	21,6	109	807	37,4
1,5	27	120	888	32,9
2,0	36	143	1058	29,3
3,0	54	180	1332	24,9
3,5	63	185	1369	21,7
4,0	72	190	1406	19,5
5,0	90	195	1443	16,0
0	0	118	873	—

Man sieht also, dass für schwache magnetisirende Kräfte die Magnetisirung schneller als die Feldstärke wächst und bedeutend höhere Werthe erreicht, als für den ungeglühten Stab, sodass der Niederschlag jetzt bei einer Stromintensität von 0,2 Amp. denselben Ausschlag giebt, wie früher bei einem Strome von 1,1 Amp. Ueberhaupt bleiben die magnetischen Momente des geglühten Stabes stets oberhalb der Momente des ungeglühten, wenn auch mit wachsenden Stromstärken die Unterschiede immer geringer werden. Die Susceptibilität ist

1) Siehe die graphische Darstellung am Schlusse der Arbeit.

Digitized by Google

ebenfalls viel grösser, als die der übrigen Niederschläge und erreicht ungefähr dieselben Werthe, wie für weiches Eisen. Die Annäherung an den Sättigungspunkt ist deutlich erkennbar. Auffallend bleibt der hohe permanente Magnetismus, der durch das Glühen gar nicht gelitten zu haben schien, im Gegentheil eher grösser geworden war, als er zuvor gewesen.

c. Niederschläge aus Eisenammoniumsulfat.

Die dritte Art von Niederschlägen, welche untersucht wurden, waren aus einer Lösung von Eisenammoniumsulfat hergestellt, zeigten starken Metallglanz und hatten ein Gewicht von 4 (Stab VII), resp. 21 mgr (Stab VIII). Das magnetische Verhalten ist dem der beiden vorher betrachteten Eisensorten ganz entsprechend; die temporären und permanenten Momente sind nur wenig kleiner, als die entsprechenden Werthe für Niederschläge aus Eisenvitriollösung. Der permanente Magnetismus beträgt nur ein Drittel des temporären, auffallend ist aber, wie schwer der ursprüngliche Magnetismus durch einen entgegengesetzt gerichteten Strom aufgehoben wird. So ist bei Stab VII erst durch einen Strom von 1 Amp., d. h. durch eine Feldstärke von über 15 Einheiten, der permanente ursprüngliche Magnetismus ganz vernichtet. Das weitere ersieht man aus den Tabellen.

Tabelle 8 (Stab VII).

i	H	p	J	$\varkappa$
0,0	0	−1,2	−258	—
0,2	3,6	−1,0	−215	—
0,5	9	−0,4	− 92	—
0,8	14,4	−0,2	− 46	—
1,0	18	+0,1	+ 23	1,3
1,2	21,6	+0,2	46	
1,4	25,2	0,6	139	5,5
2.0	36	2,0	430	11,9
2,5	45	2,3	495	11,0
3,0	54	3,1	667	12,4
3,5	63	5,0	1078	17,0
4,48	80	6,0	1289	16,1
0	0	2,0	430	—

Digitized by Google

Tabelle 9 (Stab VIII).

i	H	p	J	$\varkappa$
0	0	4,1	168	—
0,2	3,6	4,2	172	47,9
0,5	9	4,5	184	20,4
0,8	14,4	4,8	197	13,8
1,0	18	5,3	217	12,1
1,2	21,6	6,0	245	11,9
1,4	25,2	9,9	406	16,1
2,0	36	13,0	533	14,8
2,5	45	17,5	717	15,9
3,0	54	20,6	845	15,6
3,5	63	26,0	1066	16,9
4,48	80	32,5	1330	16,6
0	0	11,0	451	

Bei Stab VII ist noch zu bemerken, dass die Magnetisirung im entgegengesetzten Sinne des ursprünglichen Magnetismus vorgenommen wurde. Es erklärt sich daraus wohl das äusserst langsame Anwachsen der Magnetisation für eine Feldstärke unter 30 Einheiten. Die Subceptibilität ist gering und zeigt namentlich bei Stab VIII mehrere Schwankungen.

Einige andere aus Eisenammoniumsulfat hergestellte Niederschläge, die untersucht wurden, verhielten sich ganz ähnlich den Stäben VII und VIII, mit Ausnahme eines einzigen, der ein bedeutend niedrigeres Moment besass; worin dies seinen Grund hat, ist mir nicht ganz klar, da der Niederschlag glatt und homogen erschien. Unter der Lupe zeigten sich jedoch an mehreren Stellen feine Risse, die vielleicht das auffallend schwache magnetische Verhalten des Stabes bedingt haben konnten.

Es hat sich somit durch die Untersuchung herausgestellt, dass bei gleichmässig guter Ausbildung der Eisenniederschläge ihr magnetisches Verhalten zwar von der Lösung, aus der sie hergestellt wurden, abhängig ist, aber nur in geringem Grade.

Alle untersuchten Eisenstäbe ohne Ausnahme erwiesen sich als hart und spröde und von grosser Coercitivkraft. Bekanntlich ist diejenige Feldstärke, welche nöthig ist, um den remanenten Magnetismus vollständig zum Verschwinden zu bringen, ein Maass für die Grösse der Coercitivkraft. Während bei weichem Eisen diese Feldstärke etwa 2,3 Einheiten beträgt, waren bei allen galvanischen Eisen 20—20 absolute C.-G.-S.-

Digitized by Google

Einheiten zur Entmagnetisirung erforderlich. Trotz des hohen permanenten Momentes aber erreicht das temporäre in stärkeren Feldern beinahe dieselben Werthe, wie beim weichen Eisen.

Magnetisches Verhalten der Nickelniederschläge.

Da ausser dem Eisen auch noch Nickel und Cobalt temporären und permanenten Magnetismus anzunehmen im Stande sind, so lag es nahe, auch diese Metalle einer ähnlichen Untersuchung wie die Eisenniederschläge zu unterwerfen. Wie schon gesagt, wurde zur Herstellung der Nickelniederschläge Nickelammoniumsulfat, das ja gewöhnlich zur Vernickelung benutzt wird, verwandt. Die Metallüberzüge wurden bei geeigneter Stromdichte sehr schön glänzend und cohärent. War die Stromstärke zu gross, so zeigte das ausgeschiedene Nickel eine körnige Structur und war namentlich auf der Seite der Kathode unzusammenhängend, die der Anode zugekehrt war.

Bevor ich aber auf die magnetischen Eigenschaften der erhaltenen Nickelniederschläge näher eingehe, möchte ich auf ein paar Angaben in der Literatur aufmerksam machen, welche auf das magnetische Verhalten des Nickels und auf seine Stellung zum Eisen Bezug haben. Das Verhältniss der magnetischen Momente des Nickels und Cobalts zum Eisen ist mehrfach, aber selten mit reinen Materialien bestimmt worden. Nach Biot[1]) soll eine Nickelnadel ungefähr ein Drittel von dem permanenten Momente einer ebenso grossen Stahlnadel besitzen können, und Becquerel[2]) gibt an, dass, wenn in einem gleichen Volumen gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Stoffe enthalten sind, der im weichen Nickel erzeugte specifische Magnetismus dem des weichen Eisens ungefähr gleich sei, und dass sich Cobalt ebenso zu verhalten scheine. Nach Ewing's Untersuchungen erreicht die spec. Magnetisirung im Maximum für Schmiedeeisen den Werth $4\pi J = 21360$, für Gusseisen 15580, für Nickel 5030—6470 nnd für Cobalt 16500 Einheiten im absoluten C.-G.-S.-System. Danach würden sich also die temporären Momente eines gleichen Eisen-, Nickel- und Cobaltstabes zu einander verhalten wie $1 : \frac{1}{4} : \frac{3}{4}$.

1) G. Wiedemann, Lehr. d. Electricität.

2) Becquerel, Compt. rends. 20. 1845.

Digitized by Google

Ich war daher verwundert, als die galvanischen Nickelniederschläge, trotz vollständig gleichmässiger Struktur, einen lange nicht so hohen specifischen Magnetismus zeigten, als nach den vorhin angeführten Zahlen zu erwarten stand. Anfänglich glaubte ich diese Erscheinung einer nicht bemerkten Inhomogenität der Schichten zuschreiben zu müssen. Da ich später aber bei allen Versuchen übereinstimmend dieselben Resultate erhielt, und die benutzten Niederschläge durchweg metallisch glänzend und glatt waren, so kam ich zu der Ansicht, dass das geringe magnetische Moment thatsächlich eine Eigenthümlichkeit des auf galvanischem Wege gewonnenen Nickels sei. Es folgen hier die genaueren Resultate, die ich bei der Prüfung eines Niederschlages von 6,1 (Stab IX) und von 63 mgr Nickel (Stab X) erhielt.

Tabelle 10 (Stab IX).

i	H	p	J	$\varkappa$
0,6	10,8	—	—	—
1,0	18	1,1	26	1,5
1,5	27	1,6	38	1,4
2,1	37,8	2,0	48	1,3
3,0	54	3,3	79	1,4
4,0	72	4,4	106	1,4
5,0	90	5,1	121	1,3

Tabelle 11 [1]) (Stab X).

i	H	p	J	$\varkappa$
0	0	5	—	—
0,6	10,8	10	22	2,0
1,0	18	13	29	1,6
1,5	27	16,5	36	1,3
2,1	37,8	22	48	1,3
3,0	54	35	77	1,4
4,0	72	49	108	1,5
5,0	90	60	132	1,4
0	0	8	18	—

Aus den Tabellen ersieht man, dass der Maximalwerth von J höchstens gleich einem Zehntel des entsprechenden Werthes für die Eisenniederschläge ist. Der permanente Magnetismus ist etwa $^1/_7 - ^1/_5$ vom temporären, also verhältnissmässig geringer, als der des galvanischen Eisens. Die Coer-

1) Vgl. die graphische Darstellung am Schluss der Arbeit.

Digitized by Google

citivkraft ist aber sehr beträchtlich, indem erst durch eine Feldstärke von 35 Einheiten der remanente Magnetismus temporär aufgehoben werden konnte. Während J bei Stab X als höchsten Werth 132 erreicht, geben die Magnetisirungscurven nach Ewing schon für eine geringere Feldstärke den Werth 500. Der permanente Magnetismus beträgt etwa $^1/_{20}$ von dem gewöhnlicher Stahlmagnete.

Verhalten der Cobaltniederschläge.

Einen noch etwas geringeren spec. Magnetismus als die Nickelniederschläge zeigten die Cobaltüberzüge, wie Stab XI und XII dies deutlich erkennen lassen. Doch mag diese Erscheinung auch darin ihren Grund haben, dass die aus Cobaltsulfat gewonnenen Niederschläge nicht ganz den metallischen Glanz und die Gleichmässigkeit der Nickelniederschläge erreichten. Die Entfernung vom Galvanometer war dieselbe, wie bei den Nickelniederschlägen, das Gewicht von XI war 5 mgr, das von XII 23 mgr. Wie man aus der Tabelle ersieht, zeigen auch die Cobaltniederschläge von vornherein ziemlich bedeutenden permanenten Magnetismus, der ungefähr gleich der Hälfte des überhaupt erreichten permanenten ist.

Tabelle 12 (Stab XI).

i	H	p	J	$\varkappa$
0	0	0,2	—	—
1,0	18	0,8	28	1,6
2,0	36	1,7	60	1,7
3,0	54	2,7	96	1,8
4,0	72	3,3	117	1,6
4,5	81	3,5	121	1,5

Tabelle 13 (Stab XII).

i	H	p	J	$\varkappa$
0	0	0,9	7	—
1,0	18	3,3	26	1,4
2,0	36	6,7	53	1,5
3,0	54	10,5	83	1,5
4,0	72	13,0	102	1,4

Die Susceptibilität des Cobalts ist wie die des Nickels sehr gering und, was noch mehr auffallend ist, für die betrachteten Feldstärken nahezu constant.

Digitized by Google

Magnetisches Verhalten des galvanischen Nickel- und Cobalteisens.

Da Meteoriten, die im wesentlichen aus Eisen und Nickel bestehen, ein auffallendes magnetisches Verhalten zeigen, so war es von Interesse, auch Eisennickellegirungen auf ihre magnetischen Eigenschaften hin zu prüfen.

Im Verlaufe der Untersuchungen wurde ich durch Hrn. Prof. Oberbeck auf den Gedanken gebracht, solche Legirungen auf electrolytischem Wege aus Mischungen von Eisen- und Nickelsalzen herzustellen. Der Versuch gelang insofern, als ich aus einer concentrirten Lösung von Nickelammoniumsulfat und schwefelsaurem Eisenoxydul glänzende Niederschläge erhielt, die, wie die chemische Untersuchung ergab, thatsächlich aus Eisen und Nickel bestanden. Ihre Structur war sehr regelmässig und homogen, die Farbe etwas matter, als die der blossen Eisenniederschläge. Wenngleich die qualitative Prüfung den Nickelgehalt nachwies, so wäre es doch von Interesse gewesen, auch eine genaue quantitative Analyse vorzunehmen. Der Ausführung stellten sich aber bedeutende Schwierigkeiten entgegen, die theils in der Umständlichkeit der Trennung von Eisen und Nickel überhaupt, vor allem aber in der geringen Dicke der Metallüberzüge, die noch dazu nicht selbständig, sondern auf Messingstäben niedergeschlagen waren, ihren Grund hatten. Ausserdem ist aber von vornherein gar nicht einmal als sicher anzunehmen, dass die Ausscheidung des Nickels und des Eisens immer gleichmässig erfolgen müsse. Es wäre denkbar, dass sich mit dem Wechseln der Stromstärke auch das Verhältniss der Mengen der ausgeschiedenen Metalle änderte, sodass Stäbe von verschiedener Dicke, aus derselben Lösung hergestellt, gleichwohl eine verschiedene Zusammensetzung zeigen könnten. Aus diesem Grunde habe ich vorerst nur bei einem Stabe, von dem sich kleine Stückchen des Niederschlages mit dem Messer loslösen liessen, eine quantitative Bestimmung versucht. Nachdem das Material in Salzsäure gelöst war, wurde durch mehrmaliges Fällen mit Ammoniak das Eisen entfernt, das Nickel aber electrolytisch niedergeschlagen und dem Gewichte nach bestimmt. Die Analyse ergab so 4,7 % Ni. Obgleich ich bei der geringen Menge der

Digitized by Google

verwandten Substanz und dem umständlichen Verfahren diese Zahl nicht als unanfechtbar hinstellen möchte, so gewährt sie doch immerhin einen Anhaltspunkt zur ungefähren Beurtheilung der Menge des in den Niederschlägen vorhandenen Nickels. Meine Untersuchungen über diesen Gegenstand sind noch nicht abgeschlossen, und ich gedenke in einer späteren Arbeit, namentlich über das magnetische Verhalten von Niederschlägen, die einen wechselnden in Procenten angegebenen Nickelgehalt haben, zu berichten. Der interessanten Resultate wegen aber will ich hier schon auf das Verhalten einiger der gewonnenen Nickeleisenniederschläge näher eingehen.

Der mit XIII bezeichnete Niederschlag wog 2 mg und war aus derselben Lösung hergestellt, wie Stab XIV, welcher 40 mg Nickeleisen enthielt. Stab XV, von 11 mg Gewicht, war dagegen aus einer etwas weniger concentrirten Lösung niedergeschlagen. Leider konnte wegen des hohen ursprünglichen Magnetismus die Reihe erst mit ziemlich grossen Feldstärken begonnen werden. Das Verhalten der drei Stäbe ist aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

Tabelle 14[1] (Stab XIII).

i	H	p	J	$\varkappa$
0,0	0	8	330	—
0,5	9	22	902	100
1,0	18	29	1189	66
2,0	36	36	1476	41
3,0	54	41	1680	31
4,0	72	45	1830	25

Tabelle 15 (Stab XIV).

i	H	p	J	$\varkappa$
0	0	140	400	—
0,4	7,2	220	638	89
1,0	18	312	905	50
2,0	36	385	1117	31
3,0	54	430	1247	23
4,0	72	471	1396	19
5,0	90	496	1440	16
0	0	370	—	—

1) Vgl. die graphische Darstellung am Schlusse der Arbeit.

Digitized by Google

Tabelle 16 (Stab XV).

Nach der Magnetisirung an einem starken Electromagneten.

i	H	p	J
0,0	0	76	973
1,0	18	78	989
2,0	36	88	1126
3,0	54	91	1165
4,0	72	94	1203
5,0	90	96	1230
0	0	78	989

Stab XIII und XIV gleichen, was die spec. Magnetisirung und die Susceptibilität betrifft, dem weichen Eisen mehr, als das reine galvanische Eisen. Damit stimmt auch überein, dass bei beiden Niederschlägen der remanente Magnetismus schon durch eine ziemlich geringe Feldstärke aufgehoben wird. Bei XIV waren dazu noch nicht 5 absolute Einheiten nöthig, bei XIII etwas mehr. Bei den blossen Eisenniederschlägen wurde, wie schon erwähnt, dasselbe erst mit einer Feldstärke von 20 oder mehr Einheiten erreicht. Sehr merkwürdig ist es ferner, dass die Werthe von J und namentlich von $\varkappa$ für die Nickeleisenniederschläge grösser sind, als für reine Eisenüberzüge.

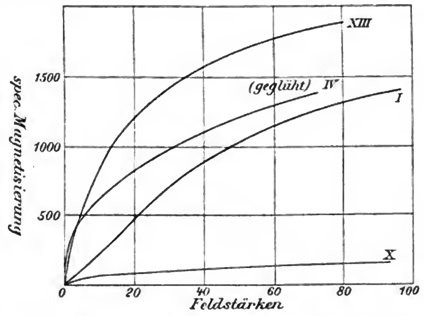
So erreicht für Stab XIII die spec. Magnetisirung den ausserordentlich hohen Werth von 1830 Einheiten. Es ist dies meines Wissens überhaupt der höchste Werth, der je gefunden worden ist, da das Maximum von J für weiches Eisen zwischen 1700 und 1750 liegt. (Vgl. Du Bois: „Magnetische Kreise“ 1894. p. 16.)

Worin dies seinen Grund haben mag, wage ich nicht zu entscheiden. Denkbar wäre es, dass, wie Becquerel schon angegeben hat, das Nickel in fein vertheiltem Zustande ein grösseres magnetisches Moment besässe, als Eisen. Für wahrscheinlich halte ich dies jedoch nach den Erfahrungen, die ich mit reinen Nickelniederschlägen gemacht habe, nicht. Eher wäre es vielleicht möglich, dass durch die zwischengelagerten Nickelmolecüle die gegenseitige Entfernung und Einwirkung der Eisenmolecüle modificirt, und durch ihre freiere Drehbarkeit die Erscheinung bedingt wäre. Eine andere merkwürdige Thatsache, die noch der Erklärung bedarf, ist die, dass alle Nickeleisenniederschläge trotz der oben angeführten Eigen-

Digitized by Google

schaften ein sehr hohes permanentes Moment zeigen, welches sogar das der reinen Eisenniederschläge nicht unerheblich übertrifft. So giebt beispielsweise für Stab XIV und XV der Quotient aus temporärem und permanentem Magnetismus die ausserordentlich niedrigen Werthe 1,2 — 1,3. Wie dem auch sein mag, soviel geht mit Sicherheit aus den vorstehenden Angaben hervor, dass die magnetischen Eigenschaften von Eisenniederschlägen durch geringen Zusatz von Nickel gesteigert werden können.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich auf ganz dieselbe Weise, wie ich Nickeleisenniederschläge erhalten hatte, auch Cobalteisen aus einer gesättigten Lösung von Cobaltosulfat



und Eisenvitriol herzustellen suchte. Die Niederschläge wurden nicht so glänzend und glatt wie die Nickeleisenüberzüge. Aus einigen Versuchsreihen, die ich mit den besseren Niederschlägen vorgenommen habe, glaube ich zu ersehen, dass das Verhalten des Cobalteisens dasselbe ist, wie das des Nickeleisens, oder ihm doch recht nahe kommt. Weitere Versuche darüber behalte ich mir vor und möchte daher nicht schon jetzt ein abschliessendes Urtheil fällen.

Der Anschaulichkeit wegen habe ich noch einige der typischsten Niederschläge in ihrem magnetischen Verhalten zur graphischen Darstellung gebracht. Die Magnetisirungscurven sind wie gewöhnlich so angefertigt, dass als Abscissen die Feldstärken, als Ordinaten aber die spec. Magnetisirungen, beide im absoluten Maasse, aufgetragen wurden. Die Deutung der

Digitized by Google

Curven und ihrer Eigenthümlichkeiten wird nach dem Vorangegangenen klar sein und keiner weiteren Erörterung bedürfen.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Greifswald angefertigt. Die Anregung zu derselben erhielt ich durch Hrn. Prof. Dr. Oberbeck, der beim Beginne der Versuche mich in ebenso freundlicher Weise unterstützte, wie Hr. Prof. Dr. Richarz bei der Weiterführung und Abschliessung derselben. Beiden Herren spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Digitized by Google

7. *Ueber die Symmetrieverhältnisse der Krystalle; von V. v. Lang.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss in Wien. Math.-naturw. Klasse; Bd. CV. Abth. IIa. Mai 1896, mit einigen nachträglichen Noten.)

---

1. Benutzt man die Anschauungen, nach denen ich in meinem Lehrbuche der Krystallographie (Wien 1866) die damals bekannten Symmetriearten der Krystalle behandelte, zur Aufsuchung aller nach diesen Principien möglichen Symmetriearten, so kommt man auf 32 Abtheilungen, welche Zahl schon vorher von Hessel und später von anderen gefunden wurde. Ob aber die durch geometrische oder rein mathematische Betrachtungen gewonnenen Fälle verschiedener Krystallformen wirklich physikalisch verschieden sind, konnte erst durch die Erfahrung gelehrt werden. Die intensive Untersuchung der Krystalle in neuerer Zeit hat es höchst wahrscheinlich gemacht, dass wirklich diese 32 verschiedene Fälle verschiedenen physikalischen Verhältnissen entsprechen, wenigstens fehlt nur mehr für zwei oder drei derselben die Bestätigung.

Da ich nun glaube, dass die Ableitung der 32 Abtheilungen aus den erwähnten Anschauungen gewisse Vortheile bietet und vielleicht Manchem willkommen ist, so will ich sie hier ausdrücklich vornehmen, obwohl die Sache eigentlich schon erledigt ist. Als einen Vortheil betrachte ich es, dass die folgende Ableitung nur schon längst in der Krystallographie eingebürgerte Begriffe benutzt und die in ganz beschränkter Zahl. Eine Ausnahme bildet höchstens der Begriff der Hemisymmetrie, auf dessen Wichtigkeit ich freilich schon vor 30 Jahren aufmerksam machte.

Ferner ist jeder Schritt der Ableitung innig mit der Frage nach Zahl und Anordnung der gleichwerthigen Richtungen eines Krystalles verknüpft; die gegenseitige Lage dieser Richtungen, welche die physikalischen Eigenschaften bestimmen, ist es ja vor Allem, die dem Gedächtnisse eingeprägt werden soll.

Digitized by Google

Auf dem eingeschlagenen Wege ergiebt sich auch eine einfache consequente Nomenclatur für die einzelnen Abtheilungen und eine symbolische Bezeichnung für dieselben, welche leicht im Kopfe zu behalten ist, im Gegensatze zu der bei jedem Autor verschiedenen Nummerirung.

Da ich schon früher bemerkte, dass die vorliegenden Zeilen nichts wesentlich Neues enthalten, brauche ich die wegen der Vollständigkeit unvermeidlichen Wiederholungen aus dem oben angegebenen Werke nicht weiter zu entschuldigen.

2. Wir beginnen mit der Untersuchung nach der Zahl und Anordnung der an Krystallen möglichen Symmetrieebenen. Es ist von vornherein klar, dass, wenn ein Krystall symmetrisch sein soll nach mehreren Ebenen, diese Ebenen auch symmetrisch unter sich angeordnet sein müssen. Man kann z. B. keine ebene Figur zeichnen symmetrisch nach zwei Linien, wenn diese zwei Linien nicht symmetrisch gegeneinander liegen, in diesem Falle also senkrecht aufeinander stehen.

Nun lässt sich allerdings eine beliebige Anzahl (n) von Ebenen symmetrisch unter sich anordnen, und zwar auf zweierlei Weise:

Erstens. Man lässt alle n Ebenen unter gleichen Winkeln durch dieselbe Linie hindurchgehen.

Zweitens. Man lässt nur $n - 1$ Ebenen so wie im vorhergehenden Falle unter gleichen Winkeln durch dieselbe Linie gehen und legt die $n$te Ebene senkrecht zu dieser Linie.

Für die Fälle, dass n gleich 6 oder 9 ist, haben wir noch eine *dritte* Anordnung, bei der der ganze Flächencomplex symmetrisch mit Bezug auf jede einzelne seiner Flächen ist. Die sechs Halbirungsebenen der Winkel, welche drei zu einander senkrechte Ebenen bilden, sind nämlich ebenfalls allein oder in Verbindung mit diesen drei, wechselweise senkrechten, Ebenen symmetrisch unter sich angeordnet.

3. Die eben gefundenen Anordnungen von Symmetrieebenen können aber nur zum kleinsten Theile an Krystallen vorkommen, da diese Ebenen mögliche Flächen der Krystalle sein müssen. Ist nämlich ein Krystall symmetrisch mit Bezug auf eine Fläche U, und sind P, Q beliebige Flächen desselben, so erfordert die Symmetrie zwei weitere Flächen P', Q', so zwar, dass U in der Zone (PP') und in der Zone (QQ') liegt,

Digitized by Google

also selbst eine mögliche Fläche des Krystalles sein muss. Nun sind aber, wie schon Hessel zeigte, zufolge des Gesetzes der Rationalität der Indices nur 2, 3, 4 oder 6 Flächen möglich, die sich in einer Linie unter gleichen Winkeln schneiden. Es bleiben also nur folgende Anordnungen übrig:

I 1, I 2, I 3, I 4, I 6,
II 2, II 3, II 4, II 5, II 7,
III 6, III 9.

4. Nun tritt aber noch eine weitere Reduction durch den Umstand ein, dass, wenn ein Krystall zwei zu einander senk-

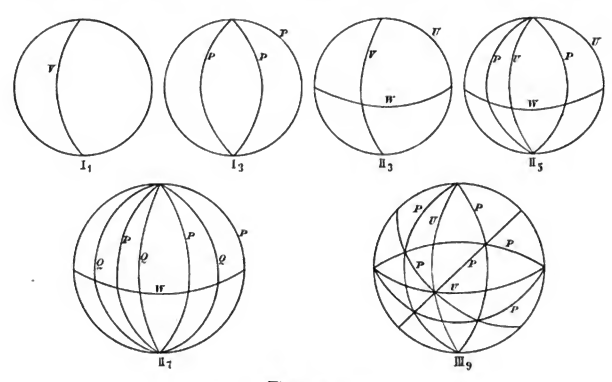


Fig. 1—6.

rechte Symmetrieebenen *U*, *V* hat, derselbe auch schon symmetrisch nach der dazu senkrechten Ebene *W* ist. Man sieht nämlich sehr leicht ein, dass die vier Richtungen 1, 2, 3, 4, welche in der Gruppirung 1, 2 und 3, 4 der Symmetrie nach *U*, in der Gruppirung 1, 3 und 2, 4 der Symmetrie nach *V* genügen, in der letzten Gruppirung 1, 4 und 2, 3 der Symmetrie nach der Ebene *W* Genüge leisten.

5. Durch diesen Satz reduciren sich die an Krystallen möglichen Anordnungen von Symmetrieebenen auf die Fälle

(A) 00, I 1, I 3, II 3, II 5, II 6, III 9,

wenn wir den Fall, wo gar keine Symmetrieebene vorhanden

Digitized by Google

ist, mit 00 bezeichnen. Lassen wir die Symmetrieebenen alle durch den Mittelpunkt einer Kugel gehen, so geben die sechs letzten Fälle auf derselben die in Fig. 1—6 dargestellten Durchschnitte.[1])

In diesen Figuren sind diejenigen Symmetrieebenen, die zufolge ihrer symmetrischen Lage gegen andere Symmetrieebenen gleichwerthig, d. h. dieselben physikalischen Eigenschaften haben, mit gleichen Buchstaben bezeichnet. Man findet aus den Figuren auch gleich die Anzahl und Anordnung der gleichwerthigen Richtungen, die durch diese Symmetrieebenen bedingt sind. Man braucht hierzu nur die Dreiecke abzuzählen, in welche die Halbkugel durch die Symmetrieebenen getheilt wird. Es ist auch leicht zu irgend einem Punkte in einem der Dreiecke die symmetrisch gelegenen in den anderen Dreiecken einzuzeichnen. So z. B. hat man für die Anordnung II 7 zwölf gleichwerthige Richtungen, die sich natürlich in speciellen Fällen durch Zusammenfallen von je zwei oder vier auf weniger reduciren.

6. Durch das Vorhergehende sind aber nicht alle Fälle von Anordnungen gleichwerthiger Richtungen erschöpft. Wir erhalten die noch fehlenden durch die Untersuchung, ob die entwickelten gleichwerthigen Richtungen sich nicht vielleicht im Einklange mit den Symmetrieebenen der betreffenden Abtheilung in Gruppen von Richtungen zerlegen lassen, die sich, obwohl geometrisch noch immer gleichwerthig, doch physikalisch unterscheiden. Solche Gruppen müssen natürlich gleichviel Glieder haben, da sonst die Krystalle verschiedenen Symmetriegesetzen gehorchen müssten. Aus demselben Grunde muss die Anordnung der einzelnen Richtungen in diesen Gruppen eine ähnliche sein, sodass aus einer Gruppe die anderen abgeleitet und alle Gruppen zur Deckung gebracht werden können.

Demzufolge muss also die Theilung der gleichwerthigen Richtungen in Gruppen so geschehen, dass die Symmetrie nach gleichwerthigen Symmetrieebenen auf gleiche Weise ge-

1) Modelle der Symmetrieebenen stellt man zweckmässig aus runden Pappscheiben her, die sich in den durch die Fig. 1—6 gegebenen Stellungen durchdringen müssen. Die Scheiben, die gleichwerthigen Symmetrieebenen entsprechen, werden mit gleicher Farbe bemalt.

Digitized by Google

stört oder aber erhalten bleibt. Endlich darf die Gruppirung nicht auf eine niedere Symmetrieart der Reihe *A* führen, da ja dies nichts Neues geben würde.

Die Ableitung der einzelnen Fälle gelingt leicht durch die Betrachtung der vorstehenden Figuren.

So können wir die vier gleichwerthigen Richtungen der Abtheilung II 3 in vier Gruppen zu je einer Richtung zerlegen, was aber nur der durch 00 repräsentirte Fall ist. Ebenso führt jede Zerlegung in zwei Gruppen von je zwei Richtungen auf die Abtheilung I 1.

Die Abtheilung II 5 gibt eine neue Symmetrieart, bei der ihre acht gleichwerthigen Richtungen in zwei Gruppen zu vier Richtungen zerfallen; wir bezeichnen diese neue Abtheilung mit π II 5; es ist die zur *holosymmetrischen* Abtheilung II 5 zugehörige *hemisymmetrische* Abtheilung.

Ebenso erhält man zur Abtheilung I 3 eine hemisymmetrische Abtheilung π I 3, bei welcher die sechs gleichwerthigen Richtungen der Abtheilung I 3 in zwei Gruppen von je drei gleichwerthigen Richtungen zerfallen.

Die dem Symbol II 7 entsprechenden zwölf gleichwerthigen Richtungen lassen sich auf zwei verschiedene Arten in zwei Gruppen zu sechs Richtungen und ausserdem in vier Gruppen zu drei Richtungen abtheilen. Letztere Gruppirung entspricht aber dem Symbol π I 3, so wie eine der beiden Gruppirungen zu sechs Richtungen auf das Symbol I 3 führt, sodass wir aus II 7 nur eine neue Symmetrieart erhalten, die wir mit π II 3 bezeichnen.

Die Abtheilung III 9 gibt ebenfalls eine hemisymmetrische Abtheilung π III 9. Im Ganzen bekommen wir also folgende Classe *hemisymmetrischer* Abtheilungen:

(B) π I 3, π II 5, π II 7, π III 9.

7. Da wir bisher vorausgesetzt haben, dass jede Gerade eines Krystalles nach ihren beiden Richtungen dieselben Eigenschaften, also *axialen* Charakter hat, so werden bei regelmässiger Ausbildung die Krystallflächen immer zu zweien vorkommen, die parallel sind und an den entgegengesetzten Seiten des Krystalles auftreten; auch werden solche Flächen immer dieselben physikalischen Eigenschaften haben. Krystalle, für

Digitized by Google

welche das eben Gesagte gilt, nennen wir ***holoëdrische;*** sie sind, wenn regelmässig ausgebildet, von parallelen Fächen begrenzt. Nach den unter A und B gegebenen Symbolen sind 11 verschiedene Arten holoëdrischer Krystalle möglich und zwar gibt Reihe A die ***holoëdrisch holosymmetrischen*** Abtheilungen, Reihe B die ***holoëdrisch hemisymmetrischen*** Abtheilungen.

8. Es ist aber der Fall denkbar, und derselbe ist schon im Beginne des Krystallstudiums beobachtet worden, dass senkrecht zu jeder der betrachteten gleichwerthigen Richtungen nur eine Fläche auftritt. Hierdurch entstehen ***hemiëdrische*** Formen, die geneigtflächig sind. Jede holoëdrische Form kann im allgemeinen in zwei hemiëdrische Formen zerfallen, welche ebensoviel gleichwerthige Richtungen haben, wie die holoëdrische Form, und wenn weiter nichts stattfinden würde, wäre es nicht gerechtfertigt, die hemiëdrischen Formen als neue Symmetriegruppe aufzufassen.

Nur wenn die entsprechenden Flächen der beiden zusammengehörigen Hemiëder verschiedene Eigenschaften zeigen, ist eine neue physikalische Symmetrieart vorhanden, welche offenbar damit zusammenhängt, dass in gewissen Krystallen die Richtungen ***polaren*** Charakter haben und die physikalischen Eigenschaften dieser Richtungen verschieden sind in dem einen und dem anderen Sinne.

So haben wir in der holoëdrischen Abtheilung II 3 vier gleichwerthige axiale Richtungen, die in der entsprechenden hemiëdrischen Abtheilung $\varkappa$ II 3 in zwei Systeme von je vier gleichwerthigen polaren Richtungen übergehen.

Um nun zu finden, welches die zusammengehörigen polaren Richtungen der ursprünglichen axialen Linien sind, ist es am besten, wenn man die betreffende holoëdrische Form in zwei geneigtflächige Hemiëder zerlegt, so zwar, dass die Symmetrie nach gleichwerthigen Symmetrieebenen auf gleiche Weise gestört wird, wobei wir den Fall, dass alle gleichwerthigen Flächen nur zu einer Seite einer Ebene liegen, später separat betrachten wollen. Dieser Process kann für die Klasse A gleich an den früheren Figuren ausgeführt werden; in den Fig. 4, 5, 6 ist dies sogar auf zweierlei Art möglich, die wir als gyroëdrische (γ) und tetraëdrische ($\varkappa$) Hemiëdrie unterscheiden. Da auch die Abtheilungen 00, I 1,

Digitized by Google

I 3 eine hemiëdrische Symmetrieart geben, so erhalten wir in der neuen ***hemiëdrisch holosymmetrischen Klasse*** folgende Abtheilungen:

$$\text{(C)}\left\{\begin{array}{lllllll} \varkappa 00, & \varkappa \mathrm{I}1, & \varkappa \mathrm{I}3, & \varkappa \mathrm{II}3, & \gamma \mathrm{II}5, & \gamma \mathrm{II}7, & \gamma \mathrm{III}9, \\ & & & & \tau \mathrm{II}5, & \tau \mathrm{II}7, & \tau \mathrm{III}9. \end{array}\right.$$

9. Das eben Gesagte gilt aber genau so für die Abtheilungen der Klasse *B*. Hier sind aber nur drei neue Anordnungen möglich, sodass die ***hemiëdrisch hemisymmetrische Klasse*** bloss folgende Symbole enthält:

$$\text{(D)} \qquad \varkappa\pi \mathrm{II}5, \quad \varkappa\pi \mathrm{II}7, \quad \varkappa\pi \mathrm{III}9.$$

10. Wie wir schon angedeutet, kann die Zerlegung der Holoëder in zwei Hemiëder auch so vorgenommen werden, dass man nur die Flächen nimmt, die auf einer Seite einer Ebene *E* liegen und ebenso die auf der anderen Seite. Dieses Verfahren muss sich aber natürlich auch den ursprünglichen Symmetrieverhältnissen anschliessen. Die Ebene *E* muss also entweder eine Symmetrieebene selbst sein oder symmetrisch zu den vorhandenen Symmetrieebenen liegen. Im ersteren Falle darf die Symmetrieebene *E* keine gleichwerthigen haben, da ja sonst die Theilung auch nach diesen stattfinden müsste, was nicht möglich ist. [1])

Wir nennen die eben beschriebene Art der Theilung Hemimorphie, für welche die Anordnung der gleichwerthigen (polaren) Richtungen ohne weiteres erhalten wird. Die Klasse *A* gibt so die ***hemimorphe holoëdrische Klasse*** mit den Abtheilungen

$$\text{(E)} \qquad \mu \mathrm{I}1, \quad \mu \mathrm{I}3, \quad \mu \mathrm{II}3, \quad \mu \mathrm{II}5, \quad \mu \mathrm{II}7$$

die Klasse *B* aber die ***hemimorphe hemisymmetrische Klasse***, welche die Abtheilungen

$$\text{(F)} \qquad \mu\pi \mathrm{I}3, \quad \mu\pi \mathrm{II}5, \quad \mu\pi \mathrm{II}7$$

enthält.

---

1) Hat also der Krystall einzelne Symmetrieebenen, so können diese die Rolle der Ebene *E* nehmen, hat aber der Krystall gleichwerthige Symmetrieebenen, so kann auch eine Ebene die symmetrisch zu allen diesen Symmetrieebenen liegt, als Ebene *E* auftreten, wie dies in Abtheilung II 3 der Fall ist.

Digitized by Google

11. Fassen wir die gefundenen Resultate zusammen, so haben wir für die an Krystallen möglichen Symmetrieverhältnisse die Klassen

$$A, \quad B, \quad C, \quad D, \quad F, \quad F$$

mit bez.

$$7, \quad 4, \quad 10, \quad 3, \quad 5, \quad 3$$

Abtheilungen, im ganzen also 32 Abtheilungen. Wir ordnen noch dieselben nach den 7 Abtheilungen der Klasse *A*, aus denen sie entstanden sind und erhalten folgende Uebersicht der 7 Krystallsysteme mit ihren Unterabtheilungen. Beigesetzt sind die betreffenden Nummern aus Groth, physikalische Krystallographie, 3. Aufl., 1895, und aus Wülfing, Tabellarische Uebersicht der einfachen Formen der 32 krystallographischen Symmetriegruppen, 1895.

	Groth	Wülfing	
00	2	31	triklin [1])
ϰ 00	1	32	hemiëdrisch triklin
I 1	5	28	monoklin
ϰ I 1	4	30	hemiëdrisch monoklin
μ I I	3	29	hemimorph monoklin
I 3	21	18	rhomboëdrisch [2])
ϰ I 3	18	24	hemiëdrisch rhomboëdrisch
μ I 3	17	19	hemimorph rhomboëdrisch
π I 3	20	21	hemirhomboëdrisch [3])
μ π I 3	16	23	hemimorph hemirhomboëdrisch
II 3	8	25	rhombisch
ϰ II 3	6	27	hemiëdrisch rhombisch
μ II 3	7	26	hemimorph rhombisch
II 5	15	6	tetragonal
γ II 5	12	10	gyroëdrisch tetragonal
τ II 5	11	11	tetraëdrisch tetragonal
μ II 5	14	7	hemimorph tetragonal
π II 5	13	8	hemitetragonal
ϰπ II 5	9	12	hemiëdrisch hemitetragonal
μπ II 5	10	9	hemimorph hemitetragonal

1) Abgekürzt für: holoëdrisch triklin und ähnlich im Folgenden.

2) Abgekürzt für: holoëdrisch holorhomboëdrisch und ähnlich im Folgenden.

3) Abgekürzt für: holoëdrisch hemirhomboëdrisch und ähnlich im Folgenden.

Digitized by Google

	Groth	Wülfing	
II 7	27	13	hexagonal
γ II 7	24	17	gyroëdrisch hexagonal
ι II 7	22	20	tetraëdrisch hexagonal
μ II 7	26	14	hemimorph hexagonal
π II 7	25	15	hemihexagonal
ϰ π II 7	19	22	hemiëdrisch hemihexagonal
μ π II 7	23	16	hemimorph hemihexagonal
III 9	32	1	tesseral [1])
γ III 9	29	3	gyroëdrisch tesseral
ι III 9	31	4	tetraëdrisch tesseral
π III 9	30	2	hemitesseral
ϰ π III 9	28	5	hemiëdrisch hemitesseral

1) Die Bezeichnung „regulär“ möchte ich nicht empfehlen wegen der Verwechselung des tesseralen Dodekaëder mit dem regulären Dodekaëder der Geometrie, welches ja ganz verschieden ist.

Digitized by Google

8. *Ueber die Periode, für welche die Amplitude einer erzwungenen Schwingung ein Maximum wird; von Max Wien.*

Definirt man das Maximum der Resonanz als das Maximum der Energie des resonirenden Systems, so tritt dasselbe bekanntlich ein, wenn die Periode der Kraft mit der „natürlichen“ Periode des Systems übereinstimmt, also mit der Periode der freien Schwingung ohne Dämpfung. Denn wenn

$$\frac{d^2 u}{d t^2} + k \frac{d u}{d t} + n^2 u = E \cos p t$$

die Gleichung der erzwungenen Schwingung [1]) ist, so sind Amplitude und Phasen gegeben durch

$$a = \frac{E \,.\, \sin \varepsilon}{p k} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \varepsilon = \frac{p k}{n^2 - p^2}.$$

Die Energie ist proportional dem Maximalwerth von $(d u / d t)^2$, also proportional $E^2 \sin^2 \varepsilon / k^2$ und erreicht für $\varepsilon = 90^0$, also für $p = n$ ihr Maximum.

Man könnte nun geneigt sein, anzunehmen, dass auch die *Amplitude* der erzwungenen Schwingung für $p = n$ ihr Maximum hat. [2]) Dies ist jedoch nicht der Fall. Denn wenn man

1) Rayleigh, Theorie des Schalles, übersetzt von Neesen **1.** § 46. p. 56. Braunschweig 1880.

2) Maximum der Energie und Maximum der Amplitude scheint allgemein identificirt zu werden, so sagt Rayleigh (l. c. § 63. p. 80): „Gehen wir von dem Fall aus, in welchem die *Amplituden* ihr Maximum haben, das ist dann, wenn die *natürlichen* Perioden der beiden Gabeln dieselben, wie die der Kraft sind etc.“ v. Ettingshausen (Pogg. Ann. **156.** p. 137. 1875) findet, dass electromagnetisch getriebene Stimmgabeln Maximalamplituden erreichen, wenn ihre Schwingungszahl etwas *niedriger* ist, wie die Anzahl der Unterbrechungen des treibenden Stromes, und erblickt darin eine Bestätigung der Theorie. Heerwagen hat in

Digitized by Google

in die Gleichung $a = E \sin \varepsilon / p . k$ aus der Gleichung

$$\operatorname{tg} \varepsilon = p\,k / (n^2 - p^2)$$

den Werth für $\sin \varepsilon$ einsetzt, wird

$$a = \frac{E}{\sqrt{(n^2 - p^2)^2 + p^2 k^2}}$$

a erreicht mithin sein Maximum für $p = \sqrt{n^2 - k^2/2}$. Die Periode der maximalen Amplitude fällt also nicht mit der natürlichen Periode zusammen, sondern liegt noch tiefer, als die Periode der freien Schwingung des Systems mit Berücksichtigung der Dämpfung $(\sqrt{n^2 - k^2/4})$.

Dass das Maximum der Energie erst bei einem höheren Tone eintritt, liegt daran, dass bei gleicher Amplitude die Energie proportional dem Quadrat der Schwingungszahl zunimmt, bei höheren Tönen also an und für sich grösser ist.

Die maximale Amplitude ist $= E / k . \sqrt{n^2 - k^2 / 4}$, während sie für $p = n$ den Werth $E / k n$ besitzt. Die Phasendifferenz ε zwischen Kraft und Schwingung ergiebt sich für die Maximalamplitude, also für $p = \sqrt{n^2 - k^2 / 2}$ aus $\operatorname{tg} \varepsilon = \sqrt{4 . n^2 / k^2 - 2}$, ist mithin kleiner als 90^0.

Offenbar treten diese Differenzen besonders bei stärkerer Dämpfung hervor. Die folgenden Tabellen und Curven gelten für $k = n$ und $k = n / 2$, also für die sehr hohen logarithmischen Decremente 0,787 bez. 0,353. Es ist die Energie ($\mathfrak{E}$) bez. das Quadrat der Amplitude (a^2) als Ordinate, p / n als Abscisse aufgetragen. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, ist bei der stärkeren Dämpfung ($k = n$), sowohl der Werth von a^2 als der von $\mathfrak{E}$ für die natürliche Periode $(p = n) = 100$ gesetzt. Der entsprechende Werth für das Beispiel mit der Dämpfung $k = n / 2$ ist $= 400$, da für $p = n$ a^2 und $\mathfrak{E}$ umgekehrt proportional k^2 sind.

---

seiner eingehenden experimentellen und theoretischen Arbeit „Ueber die Schwingungsgesetze der Stimmgabeln“ (Diss. Dorpat 1890) durchweg vorausgesetzt, dass die Theorie ein Maximum der Amplitude für die natürliche Periode ergiebt.

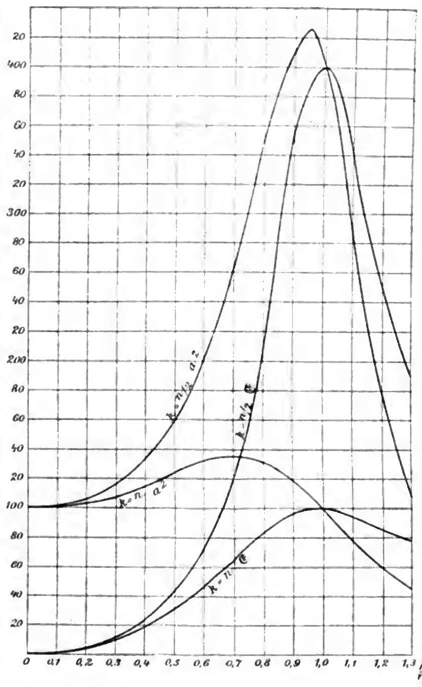
Digitized by Google

$k = n$			$k = n/2$		
p/n	$\mathfrak{E}$	a^2	p/n	$\mathfrak{E}$	a^2
0	0	100	0	0	100
0,1	1,0	101	0,1	1,0	101,6
0,2	4,2	105	0,2	4,3	107,2
0,3	9,8	109	0,3	10,4	113,6
0,4	18,5	115	0,4	21,5	134
0,5	30,6	123	0,5	40,0	160
0,6	46,9	130	0,6	72,4	197
0,7	65,4	133	0,7	129	262
0,707	66,8	**133,3**	0,8	222	345
0,8	83,0	129	0,9	352	412
0,9	96,0	118	**0,9354**	372	**426,7**
1,0	**100,0**	100	**1,0**	**400**	400
1,1	96,5	80	1,1	345	292
1,2	88,0	61	1,2	256	182
1,3	78,1	46	1,3	189	111

Für eine Schwingung mit der Dämpfung $k = n$ ist demnach das Maximum von a^2 33,3% höher als der Werth von a^2 für die natürliche Periode ($p = n$). Die Amplitude a selbst wäre also um 15,4% grösser. Das Maximum tritt ein für eine Periode der Kraft $p = 0,707\,n$, also für einen Ton, der beinahe um eine Quinte tiefer liegt als n. Der Ton der freien Schwingung ist

$$= \sqrt{n^2 - k^2/4} = 0,866\,n,$$

also etwa um eine Terz tiefer als n.



Für $k = n/2$ liegt das Maximum der Amplitude bei $p = 0{,}9354\ n$ und ihr Werth ist nur noch um $3{,}3\%$ höher als für $p = n$. Für schwächere Dämpfung sind die Differenzen viel geringer, z. B. liegt das Maximum der Amplitude für $k = n/10$ bei $p = 0{,}9975\ n$.

Die Phasendifferenz ε bei der maximalen Amplitude rückt mit wachsender Dämpfung immer weiter von 90^0 weg, sie ist für $k = n/10$ 89^0, für $k = n/2$ 75^0, für $k = n$ $54^0 40'$.

Den im Vorstehenden besprochenen Unterschied zwischen maximaler Energie und maximaler Amplitude habe ich nirgends erwähnt gefunden, und da man meist die Amplitude und nicht die Energie von Schwingungen zu beobachten pflegt, erschien er mir von Interesse.

Würzburg, Phys. Inst. d. Univ., Juni 1896.

Digitized by Google

9. *Ueber die auf einer schweren Flüssigkeit möglichen Wellen von sehr kleiner Höhe; von Willy Wien.*

Die Aufgabe, die Gestalt der Trennungsfläche zweier schwerer Flüssigkeiten aus den Werthen der Geschwindigkeiten ihrer horizontalen Strömungen zu bestimmen, ist von Helmholtz durch ein Näherungsverfahren zu lösen versucht worden, bei dem die Strömungsfunction in eine convergente trigonometrische Reihe entwickelt wird, von der bei der Erfüllung der Forderung gleichen Druckes nur die ersten Glieder benutzt werden. Ich habe dieses Verfahren benutzt, um verschiedene Fragen, die für die Theorie der Wellen von Wichtigkeit sind, zu beantworten.

Ob eine physikalisch geforderte Grenzbedingung mathematisch genau erfüllt werden muss, oder ob es gestattet ist, eine Annäherung zuzulassen, muss durch eine besondere Untersuchung entschieden werden und hängt ausschliesslich von dem physikalischen Charakter der Grenzbedingung ab. Ich habe in meiner Arbeit über die Gestalt der Meereswellen darauf hingewiesen, dass es unzulässig ist, die Grenzbedingung, welche die Zusammensetzung der Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten aus Stromlinien verlangt, anders als mathematisch vollkommen streng zu erfüllen, sobald man der Wellenhöhe bestimmte Werthe vorschreibt und sich nicht vorbehält, diese unbeschränkt klein gegen die Wellenlänge werden zu lassen. Denn sobald sich die Stromlinien der beiden verschiedenen Flüssigkeiten irgendwo, wenn auch nur auf sehr kleine Strecken, schneiden, so bedeutet das ein Hineinpressen der einen Flüssigkeit in die andere, also einen physikalischen Zustand, bei dem Kräfte erregt werden, deren Grösse sich gegen die sonst auftretenden nicht abschätzen lässt.

Wenn dagegen die Bedingung der Gleichheit des Druckes nur annähernd erfüllt wird, so wird ein Zustand dargestellt, der dem gesuchten Gleichgewicht nicht genau entspricht, aber

Digitized by Google

ihm doch so nahe liegt, als eben durch die Annäherung der Lösung ermöglicht wird, denn alle Zustände, die durch Variation der Wellenform eintreten, sind mögliche dynamische Zustände, die continuirlich zum Gleichgewichte übergeführt werden können.

Alle die verschiedenen Annahmen für die Strömungsfunction, die verschiedenen Wellenformen entsprechen, geben für verschwindende Wellenhöhe als Wellenlinie eine Sinuslinie. Es lässt sich leicht nachweisen, dass dies allgemein der Fall sein muss. Wenn keine Rotationsbewegung in den Flüssigkeiten vorhanden ist und die Wellenformen sich mit der Zeit nicht ändern, so lässt sich die Strömungsfunction ψ und das Geschwindigkeitspotential φ, als complexe Variable $\psi + i\varphi$, als Function der Variabeln $x + iy$ darstellen, wenn x und y die rechtwinkligen Coordinaten der den Wellen parallelen Ebenen sind. Dieser Zusammenhang ist auch so möglich, dass sowohl $\psi + i\varphi$ als $x + iy$ Functionen eines complexen Argumentes $\vartheta + i\eta$ sind, das so gewählt wird, dass einem constanten Werthe $\eta = h$ die Wellenlinie entspricht. Da nun die Wellenlinie periodisch ist und symmetrische Gestalt hat[1]), so lassen sich sowohl ψ als auch x in trigonometrische Reihen entwickeln, die nach dem Cosinus des Vielfachen ϑ fortschreiten und deren Coefficienten Functionen von η sind, die für den Werth $\eta = h$ convergiren, wenn die Wellenhöhe nicht zu gross wird.

Man hat so allgemein für symmetrische Wellen[2])

---

1) Es ist mir nicht gelungen, unsymmetrische Wellenlinien mit der Bedingung der Gleichheit des Druckes zu vereinigen, ohne die wesentliche Forderung der Eindeutigkeit der Functionen aufzugeben.

2) Wenn unsymmetrische Wellen möglich wären, so würde die Darstellung gelten

$$n\,x = \text{const.} + A_1 \cos\vartheta + A_2 \cos 2\vartheta + \dots$$
$$+ B_1 \sin\vartheta + B_2 \sin 2\vartheta + \dots$$

Wenn hier die Wellenhöhe sehr klein wird, so ist

$$n\,x = \eta + C\cos\vartheta_1\,,$$

wo

$$\vartheta_1 = \vartheta - \delta\,,\quad \delta = \operatorname{arctg}\frac{B_1}{A_1}\,,\quad C = \sqrt{A_1^2 + B_1^2}$$

ist. Also auch hier würde die Trennungslinie gegen eine Sinuslinie convergiren.

Digitized by Google

$$n x = \text{const.} + a_1 \cos \vartheta + a_2 \cos 2 \vartheta + \ldots$$
$$n y = - \vartheta + b_1 \sin \vartheta + b_2 \sin 2 \vartheta + \ldots$$

Wenn die Wellenhöhe sehr klein wird, so werden es auch a und b und wir erhalten

$$n y = - \vartheta, \quad n x = \text{const.} + a_1 \cos n y,$$

sodass eine Sinuslinie von unendlich kleiner Höhe entsteht.

Alle Parameter, die sonst auf die Wellenform Einfluss haben, fallen fort, und die Druckgleichung gibt die einfache Beziehung, bezogen auf ruhende Wellen

$$\frac{g \lambda (s_2 - s_1)}{2 \pi} = s_1 a_1^2 + s_2 a_2^2, \tag{1}$$

wo g die Beschleunigung durch die Schwere, λ die Wellenlänge, s_1, s_2 die Dichtigkeiten der beiden Flüssigkeiten, a_1, a_2 die Geschwindigkeiten ihrer Horizontalströmung bedeuten.

Diese Gleichung lässt sich auch ableiten, wenn man die Bedingung der Uebereinstimmung der Stromlinie mit der Sinuslinie an der Oberfläche nur annähernd erfüllt, aber die Grössenordnung der Wellenhöhe unbestimmt lassen kann. Gleichzeitig kann man zeigen, dass Rotationsbewegungen bei unendlich kleiner Wellenhöhe und der Sinuslinie als Trennungslinie nicht vorhanden sein können.

Wir legen das Coordinatensystem im Raume fest, x vertical, y horizontal und nehmen an, dass die Bewegung überall parallel der xy-Ebene vor sich gehe. Die Componenten der Geschwindigkeit seien u und v.

Die Gleichung der Continuität

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

bedingt die Existenz einer Function ψ, sodass

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = - \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

ist. Bedeutet p den Druck, s die Dichtigkeit, so geben die hydrodynamischen Gleichungen

$$- g - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{1}{s} = \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial y}$$
$$- \frac{\partial p}{\partial y} \frac{1}{s} = - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial t \partial x}.$$

Digitized by Google

Durch Elimination von p ergiebt sich

$$\frac{\partial \Delta \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \Delta \psi}{\partial y} = 0, \tag{2}$$

wo

$$\Delta \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}$$

ist. Wenn die Bewegung stationär ist, so wird $\partial \Delta \psi / \partial t = 0$ und es folgt als Integral $\Delta \psi = f(\psi)$, wo f eine beliebige Function eines Argumentes ist. Dann ist die Integralgleichung für p

$$\frac{p}{s} = \text{const.} - \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2\right\} + \int f(\psi)\, d\psi - g\, x.$$

Soll nun eine horizontale Strömung vorhanden sein, so ist zu setzen

$$\psi = \psi_1 - a\, x,$$

wo a die Geschwindigkeit der Strömung ist und ψ_1 die durch die Wellenbewegung hervorgerufenen Geschwindigkeiten gibt. Für $x = \infty$ wird $\psi_1 = 0$.

Aus (2) folgt

$$\frac{\partial \Delta \psi_1}{\partial t} + \frac{\partial \psi_1}{\partial y} \frac{\partial \Delta \psi_1}{\partial x} - \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \frac{\partial \Delta \psi_1}{\partial y} + a \frac{\partial \Delta \psi_1}{\partial y} = 0.$$

ψ_1 muss eine solche Function sein, dass in den Gleichungen $\psi_1 = \text{const.}$ x als periodische Function von y darstellbar ist.

Es müssen demnach die linearen und die nicht linearen Glieder für sich verschwinden, wenn nicht $\Delta \psi_1 = 0$ ist.

Wir haben also

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = - a \frac{\partial \psi_1}{\partial y} \quad \text{und} \quad \Delta \psi_1 = f(\psi_1). \tag{3}$$

Ist die Wellengeschwindigkeit α, so ist der Ausdruck für ψ_1, Unveränderlichkeit der Wellenform vorausgesetzt,

$$\psi_1 = \Phi(x, y - \alpha t).$$

Es ist also $a = \alpha$, wenn nicht $\Delta \psi_1 = 0$ ist.

Setzen wir

$$\psi_1 = c\, e^{-\beta x} \sin \gamma (y - \alpha t),$$

Digitized by Google

wo c, β, γ Constanten sind, so ist die Gleichung (3) erfüllt, denn es ist

$$\Delta \psi_1 = (\beta^2 - \gamma^2)\,\psi_1 .$$

Wir nehmen als Trennungslinie eine Sinuslinie und setzen als Gleichung dieser Linie

$$F = 0 = x - b \sin \gamma (y - \alpha t)$$

fest, wo b eine unendlich kleine Constante bezeichnet.

$\lambda = 2\pi/\gamma$ ist die Wellenlänge. Die Bedingung, dass die Oberfläche stets aus Stromlinien gebildet wird, drückt sich durch die Gleichung aus

$$(4) \qquad \frac{\partial F}{\partial t} + u \frac{\partial F}{\partial x} + v \frac{\partial F}{\partial y} = 0.$$

Es wird also

$$b \alpha \gamma \cos \gamma (y - \alpha t) + \gamma c e^{-\beta x} \cos \gamma (y - \alpha t) - a \gamma b \cos \gamma (y - \alpha t)$$
$$- c b \beta \gamma e^{-\beta x} \cos \gamma (y - \alpha t) \sin \gamma (y - \alpha t) = 0.$$

Setzen wir $c = b(a - \alpha)$ und vernachlässigen Grössen von der Ordnung b^2 gegen solche von der Ordnung b, so ist die Gleichung erfüllt für $x = 0$. Da nun $a = \alpha$ war, so ist überhaupt keine innere Bewegung in der Flüssigkeit vorhanden, also auch keine Rotationsbewegung. ***Es ist daher unter den gemachten Voraussetzungen überhaupt keine Rotationsbewegung möglich.***

Ist keine Rotationsbewegung vorhanden, so ist $\beta = \gamma$ und $\Delta \psi_1 = 0$ und es existirt ein Geschwindigkeitspotential φ, sodass die Gleichung des Druckes wird

$$p = - s g x - \frac{s}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{s}{2} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 \right].$$

Wir unterscheiden die beiden Flüssigkeiten durch die Indices 1 und 2.

Wir setzen

$$\varphi_1 = c_1 e^{\gamma x} \cos \gamma (y - \alpha t) + a_1 y.$$

Für $x = -\infty$ wird $\partial \varphi / \partial y = a_1$, dort strömt die Flüssigkeit horizontal mit der Geschwindigkeit a_1.

Auch hier gibt die Gleichung (4)

$$c_1 = b(a_1 - \alpha).$$

Digitized by Google

Für 2 setzen wir

$$\varphi_2 = c_2 e^{-\gamma x} \cos\gamma(y - \alpha t) + a_2 y,$$

wo a_2 dann die Horizontalströmung für $x = \infty$ ist.

Aus (4) ergiebt sich

$$c_2 = b(\alpha - a_2)$$

und die Druckgleichung liefert

$$\text{const.} = g(s_2 - s_1)x + \frac{s_1 a_1^2}{2} - \frac{s_2 a_2^2}{2} - \gamma(a_1 - \alpha)^2 s_1 x$$
$$- s_2 x \gamma (a_2 - \alpha)^2$$

und hieraus

$$\text{const.} = \frac{s_1 a_1^2}{2} - \frac{s_2 a_2^2}{2}$$

$$\frac{g\lambda(s_2 - s_1)}{2\pi} = (a_1 - \alpha)^2 s_1 + (a_2 - \alpha)^2 s_2.$$

Dies ist die Gleichung (1), wo jetzt a_1 und a_2 nicht mehr die Strömungen relativ zu den Wellen, sondern die absoluten Strömungen bezeichnen.

Wenn beide Flüssigkeiten keine Rotationsbewegung besitzen, so ist die Gleichheit des Druckes an der Trennungslinie identisch mit der Bedingung eines Grenzwerthes der Energie bei ruhend gedachten Wellen. Ich habe das Auftreten eines kleinern Energiewerthes für fortschreitende Wellen gegenüber dem Energiewerthe bei ebener Grenze als hinreichende Erklärung für das Entstehen von Wellen ansehen zu können geglaubt. Hr. Planck hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass in diesem Falle die absolute Bewegung des Systems von Einfluss auf die Stabilität sein würde. Da dies nicht der Fall sein darf, so kann der Werth der Energie nur im stationären System zur Entscheidung der Frage nach der Stabilität herangezogen werden. Es ist deshalb die Folgerung von Helmholtz, dass Wellen entstehen, weil sie kleinere Energie besitzen, als das System bei ebener Grenze enthält, so lange als nicht erwiesen zu betrachten, bis Wellenformen gefunden sind, die diesen Energieunterschied auch im stationären System haben.

Digitized by Google

Bekanntlich lassen sich die Bedingungen an der Oberfläche bei *einer* Flüssigkeit durch die Annahme von Rotationsbewegungen auch bei endlicher Höhe der Wellen streng erfüllen.

Hierbei ist es aber nicht möglich, die Existenz einer zweiten Flüssigkeit von endlicher Dichte über der ersten anzunehmen und die Lösung stellt daher einen der Wirklichkeit wenig entsprechenden Fall des hydrodynamischen Gleichgewichtes dar.

Bemerkenswerth ist aber, dass auch diese strenge Lösung für verschwindende Wellenhöhe eine Sinuslinie für die Oberfläche ergiebt und dass die Rotationsbewegungen als unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung fortfallen, sodass wir auf einen Specialfall unserer obigen Ableitung geführt werden.

Charlottenburg, Mai 1896.

Digitized by Google

10. *Neue Versuche über die Fernwirkung der Adsorptionskraft und ihre Abnahme bei zunehmender Dicke der adsorbirten Schichten;* *von W. Müller-Erzbach.*

(Mit einigen Abkürzungen mitgetheilt aus den Sitzungsberichten d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CV. Abth. IIa. April 1896.)

Die Adsorption kann unter Umständen erfolgen, welche deutlich beweisen, dass die molecularen Kraftstrahlen durch eine dem adsorbirenden Körper aufliegende Schicht eines fremden Stoffes hindurch sich noch wirksam zeigen können. Mit zunehmender Dicke der trennenden und die Bewegung der fortpflanzenden Schicht verlieren sie mehr und mehr von ihrer Energie, bis dieselbe schliesslich nicht mehr zu erkennen ist. Durch Anwendung geeigneter Stoffe gelang es, diesen Vorgang genau und überraschend deutlich in der angegebenen Weise zu beobachten, sodass dadurch ein *unbedingter Beweis für die Fernwirkung einer Molecularkraft* gewonnen wurde.

Die bezüglichen Versuche sind vorwiegend mit Eisenoxyd ausgeführt, welches durch schwaches Erhitzen seiner Verbindung mit Wasser gewonnen war. Dasselbe zeigt dem Dampfe von Schwefelkohlenstoff gegenüber ein ausserordentlich starkes Adsorptionsvermögen und kann bei Temperaturen von 8° bis etwa 14° über 35 Proc. seines eigenen Gewichts von jenem Dampfe aufnehmen. Der Schwefelkohlenstoff haftet nachher an der Oberfläche des Eisenoxyds und scheidet sich in Form von dicken Tropfen[1]) ab, wenn man das mit ihm beladene Oxyd in Wasser wirft. Als trennende Schicht war ein Stoff ausfindig zu machen, der sich einerseits an das Eisenoxyd leicht anlegt und andererseits zu Schwefelkohlenstoff sich

---

1) Verhandl. d. phys. Gesellsch. zu Berlin, 1885. p. 32.

Digitized by Google

indifferent erweist. Er muss die Bewegung der molecularen Energie übertragen, ohne für sich allein eine solche Energie zu dem ihn berührenden Gase zu besitzen. Die gewünschten Eigenschaften fand ich im Wasser und ebenso im Glycerin. Beide benetzten Eisenoxyd, während sie Schwefelkohlenstoff nicht absorbiren und überhaupt nicht verändern.

Das Eisenoxyd wurde in kurzen Probirgläsern von 70 mm Länge und 22 mm innerer Weite innerhalb einer Standflasche mit einer Atmosphäre von Luft und Schwefelkohlenstoffdampf in Berührung gebracht. Sein Gewicht war in Parallelversuchen fast ganz gleich und wechselte überhaupt in den Grenzen von 1,75 und 2,3 g. Ohne Behinderung durch einen aufliegenden Stoff, also bei directer Berührung, nahmen 1,752 g des, wie bemerkt, schwach erhitzten Oxyds in dem Probirglase in 40 Minuten bei 16,4° 64 mg Schwefelkohlenstoff auf. Nach 24 Stunden waren es bei etwas sinkender Tempertur 21,8 Proc. und wieder 48 Stunden später über 30 Proc. geworden. Als in einem anderen Falle die Temperatur nur 8—10° betrug, zeigte das Eisenoxyd nach 24 Stunden schon eine Gewichtszunahme von annähernd 30 Proc. Beim völligen Ausschluss von Wasserdampf war die Zunahme in einem Falle etwas grösser, in einem anderen kaum verändert. Durch einstündiges stärkeres Erhitzen des Oxyds wurde die Adhäsion des Schwefelkohlenstoffs bedeutend abgeschwächt, sodass sich am ersten Tage nur 13 Proc. und im ganzen nicht über $23^1/_2$ Proc. desselben auf dem Eisenoxyd niederschlugen. Der letztere Versuch wurde auf 42 Tage ausgedehnt, doch konnte nach dem zehnten Tage keine grössere Gewichtsveränderung mehr bemerkt werden. Kleinere Veränderungen zeigen sich andauernd nach den Schwankungen der Temperatur.

Wurde das Eisenoxyd mit 9,1 Proc. seines Gewichtes Wasser in einer Reibschale innig verrieben, so war seine Adsorptionskraft unverkennbar abgeschwächt, denn es nahm jetzt bei Temperaturen zwischen 13 und 14° in 21 Stunden nur 10,1 Proc. an Schwefelkohlenstoff auf. Durch weiteres Verreiben mit Wasser bis zu 14,2 Proc. wurde die Aufnahme von Schwefelkohlenstoff in 21 Stunden unter ganz gleichen Umständen auf 5,9 Proc. vom Gewicht des ursprünglichen Eisenoxyds vermindert. Als ich aber den Procentsatz des bei-

Digitized by Google

gemengten Wassers auf 39,7 gesteigert hatte, sodass beim Verreiben ein dunkelbraunes Pulver entstand, war die Eigenschaft des Eisenoxyds, Schwefelkohlenstoff zu binden, völlig verschwunden und das Gewicht des Probirglases blieb in der Atmosphäre jenes Dampfes stundenlang unverändert. Eine gleich nach dem Herausnehmen vorhandene Zunahme von einigen Milligrammen rührt von dem in der Röhre in gasförmigem Zustande befindlichen Schwefelkohlenstoff her und war durch Einblasen von Luft sofort zu beseitigen. Durch Verdunsten des beigemengten Wassers konnte das Eisenoxyd leicht an einzelnen Stellen ganz entblösst werden, sodass hier die unmittelbare Berührung des Schwefelkohlenstoffs ermöglicht wurde. Und in der That nahm ein solches Gemenge von 31,7 Proc. Wasser aus einer schwefelkohlenstoffhaltigen Atmosphäre in 6 Stunden einige Milligramme auf. Von neuem derselben Atmosphäre stundenlang ausgesetzt zeigte es fast genau die frühere Gewichtszunahme, aber der an der Luft schnell verdunstende Schwefelkohlenstoff liess jetzt in dem Probirglase einen gegen den anfänglichen um 9 mg leichteren Rückstand zurück. Durch die längere Einwirkung war also etwas Wasser (0,57 Proc.) durch Schwefelkohlenstoff verdrängt und es waren von diesem im ganzen 1,4 Proc. vom Gewichte des Eisenoxyds adsorbirt. Nachdem das Wasser noch etwas weiter bis zu 26,9 Proc. des Oxyds verdunstet war, wurde es durch längeres Reiben wieder möglichst gleichmässig vertheilt, und thatsächlich bedeckte es das Eisenoxyd nachher so vollständig, dass dasselbe zwei Stunden lang in der Atmosphäre des Schwefelkohlenstoffs keine Veränderung erlitt. Erwägt man demgegenüber, dass dasselbe Eisenoxyd unbedeckt in den ersten 40 Minuten 64 mg Schwefelkohlenstoff aufnimmt, so bleibt kein Zweifel darüber, dass seine Adsorptionskraft über die ihm aufliegende Schicht von 26,9 Proc. Wasser hinaus nicht mehr wirksam ist. Bei 14,2 Proc. Wasser war sie noch ganz erheblich, aber engere Grenzen für ihre Wirkungsweite durch das Wasser hindurch sind bisher nicht festgestellt, und so ist auch die sich anschliessende weitere Frage nicht näher beantwortet, wie der Radius der Wirkungssphäre durch die Wasserbedeckung im Vergleiche zu der Bedeckung durch Schwefelkohlenstoff sich ändert. Nach dem Verhältnisse der

Digitized by Google

specifischen Gewichte hätte man ohne Berücksichtigung der Contraction auf dem Eisenoxyd für 26,9 Proc. Wasser 33,6 Proc. Schwefelkohlenstoff als diejenige Menge anzusehen, welche das Oxyd in gleicher Höhe bedeckt. Von vornherein erscheint es mir wahrscheinlich, dass die Kraftstrahlen beim Eintritt in ein neues Medium je nach dessen Natur an Energie verlieren, aber bis jetzt habe ich Genaueres darüber nicht festgestellt.

Alle Versuche, das Eisenoxyd mit Schichten von Chlorkalium, Salpeter, Jodkalium oder Chlorcalcium zu bedecken und dadurch unwirksam zu machen, blieben erfolglos. Die dazu benutzten wässerigen Lösungen der Salze wurden auf dem Oxyd vorsichtig verdampft, sodass alles Wasser entfernt war; aber die Flüssigkeitshaut wird dabei jedenfalls zuletzt zerrissen und eine vollständige Bedeckung des Oxyds verhindert.

So erschien die Menge des später adsorbirten Schwefelkohlenstoffs zwar vermindert, aber trotz hoher Procentsätze an vorhandenen Salzen blieb sie stets noch ziemlich beträchtlich. Erst wenn durch Condensation das trockene Gemenge befeuchtet oder von der Lösung nicht alles Wasser verdunstet wurde, dann erschien sofort die Adhäsion des Schwefelkohlenstoffs bedeutend vermindert. So nahm Eisenoxyd mit 20,4 Proc. Wasser und 15,1 Proc. Jodkalium in 19 Stunden nur 12 mg oder 0,54 Proc. Schwefelkohlenstoff auf und in ähnlicher Weise erwiesen sich 13 Proc. Wasser mit 18,2 Proc. Chlorcalcium bereits stark hinderlich.

Schwer flüchtiges Petroleum oder Mandelöl, welche an sich den Schwefelkohlenstoffdampf auflösen, behielten diese Eigenschaften auch in dünnen Schichten über Eisenoxyd und veranlassten in kurzer Zeit sehr bedeutende Ablagerungen des Dampfes. Dagegen erwies sich wieder Glycerin als geeignet, das Oxyd vom Schwefelkohlenstoff zu trennen, weil es für sich durch denselben keinerlei Veränderungen erleidet. Es wurde wie das Wasser durch längeres Verreiben möglichst gleichmässig über das schwach erhitzte Eisenoxyd ausgebreitet und zeigte dann das folgende Verhalten.

Digitized by Google

Procente an Glycerin	Temperatur (annähernd)	Versuchsdauer	Die sich folgenden Gewichtszunahmen nach Procenten vom Gewichte des Eisenoxyds	Im Ganzen aufgenommen
14,8	15,5°	4,1 Stunden	4,7 (84 mg)	
16,4	14—15,4°	19 „	10,1	
21,7	14,4—16,1°	$2^1/_3$ „	1,17	
	—	49 „ (nachher)	10,4	11,6
	—	21 „ „	2,6	14,2
	14,2—16,0°	50 „ „	3,2	17,4
	12,8—14,2°	48 „ „	1,4	18,8
25,2	14,8°	40 Minuten	0,9	
30,9	14—16,8°	20 Stunden	0	
		1 Tag	0	
		4 Tage	0	

In dem vorletzten Falle hatte das Gewicht des Eisenoxyds nach dem Entfernen des gasförmigen Schwefelkohlenstoffs aus dem Probirglase um 2 mg zugenommen und dieses Mehrgewicht fand ich auch bei der Beendigung des Versuches. Vielleicht war etwas Schwefelkohlenstoff durch Diffusion eingedrungen oder das Glycerin hatte Wasserdampf aus der Luft aufgenommen, es ist nicht weiter aufgeklärt.

Das eine Resultat ergiebt sich aber mit der grössten Bestimmtheit, *die Strahlen der Adsorptionskraft sind durch Glycerinschichten ebenso wie durch Wasserschichten von geringer Dicke hindurch bis zu einer gewissen Grenze noch wirksam und ihre Energie wächst, wenn die Dicke der trennenden Schicht abnimmt. Die Fernwirkung dieser Molecularkraft ist damit unmittelbar nachgewiesen, und sie erscheint derjenigen eines Magnetpols ganz analog.*

Engere Grenzen für die Beseitigung der Adhäsion an das Eisenoxyd als eine Glycerinschicht von 25,2 oder von 30,9 Proc. sind nicht festgestellt, obgleich die Vergleichung der Schichthöhen noch dadurch ein besonderes Interesse gewinnt, dass Glycerin mit Schwefelkohlenstoff fast dasselbe specifische Gewicht besitzt. Dagegen habe ich einige Versuche mit dem stärker erhitzten Eisenoxyd von schwächerer Adsorptionskraft angestellt und es zeigte sich auf das deutlichste, dass auf diesem geringere Procentsätze von Glycerin ungleich stärker

Digitized by Google

abschwächten als vorher. Eine nur 20 Minuten lang bis zur vollen Rothgluth erhitztes Eisenoxyd nahm bei ähnlichen Temperaturen, wie sie oben angegeben sind, unter einer Glycerindecke von 21,9 Proc. in drei Tagen 3.2 Proc., in den folgenden beiden Tagen weitere 1,8 Proc. Schwefelkohlenstoff und dann nichts mehr auf. War das Eisenoxyd aber $1^1/_4$ Stunden lang bei voller Rothgluth erhalten, so genügten schon 16,0 Proc. Glycerin, um jede Aufnahme von Schwefelkohlenstoff zu verhindern, während eine dünnere Glycerinschicht wieder eine mässige Adsorption zuliess. Durch einen Ueberschuss an Glycerin unwirksames Eisenoxyd mit freiem Oxyd verrieben, adsorbirt normal die dem neuen Procentsatz entsprechende Menge an Schwefelkohlenstoff. Die Fernwirkung der Molecularkraft zeigt sich also in allen Versuchen mit Glycerin wie mit Wasser vollkommen deutlich, doch sind die ersteren dadurch vorzuziehen, dass beim Glycerin auch bei längerer Versuchsdauer eine Störung durch Verdunsten ausgeschlossen bleibt.

Für die *Wirkungsweite der Adsorptionskraft* hatte ich früher[1]) in zwei einzelnen Fällen also untere Grenzen 1500 und 1700 $\mu\mu$ abgeleitet. In ähnlicher Weise hatte ich aus der Abschätzung des Maximalwerthes für die Oberfläche der pulverisirten Holzkohle und aus dem Gewichte des von derselben adsorbirten Schwefelkohlenstoffs 1600 $\mu\mu$ als Grenzwerth für den Radius der Wirkungssphäre gefunden[2]), und ich muss diese Zahl auf 2800 $\mu\mu$ erhöhen, wenn ich die später beobachteten noch stärkeren Adsorptionen mit berücksichtigen will. Nachdem es aber gelungen war, die Wirkung der Adhäsionskraft über ein fremdes Medium hinaus zu verfolgen, lag die Frage nahe, ob sich die Dicke der Trennungsschicht nicht unmittelbar bestimmen liess und nach anderen vergeblichen Versuchen ist es zuletzt möglich geworden, wenigstens annähernd eine solche Bestimmung für das dem Eisenoxyd aufliegende Glycerin auszuführen.

Während Flüssigkeiten auf anderen Flüssigkeiten sich zu äusserst dünnen Schichten ausbreiten können, Overbeck[3]) beobachtete eine Oelschicht von 53 $\mu\mu$ auf dem Wasser, so

1) W. Müller-Erzbach, Verh. d. phys. Gesellsch. **1.** 1885.

2) Naturforschervers. Wien p. 72. 1894.

3 Overbeck, Wied. Ann. **49.** p. 369. 1893.

Digitized by Google

erscheint ihre Ausbreitung an der Oberfläche von festen Körpern ungleich schwieriger. Eine mattgeschliffene Glasplatte, die mit Glycerin überzogen und dann wiederholt mit Papier derart abgerieben wurde, dass noch eben der Zusammenhang an der Glycerinschicht kenntlich blieb, war nach ihrer Gewichtszunahme in einer durchschnittlichen Höhe von 4200 $\mu\mu$ mit Glycerin bedeckt. Bei der glattgeschliffenen Glasplatte dagegen war bei weniger als der halben Höhe der Glycerinschicht die völlige und ununterbrochene Bedeckung des Glases noch deutlich zu sehen.

Auf die 4780 mm² grosse Oberfläche einer solchen mattgeschliffenen Glasplatte wurde nun das mit 27,8 Proc. Glycerin innig verriebene Eisenoxyd mittels eines breiten Messers aufgedrückt und unter mässigem Druck hin- u .d hergestrichen. So ging etwas Glycerin zum Glase über und es wurde das Bestreichen bis zur anscheinend gleichmässigen Bedeckung des Glases fortgesetzt. Der Rückstand des pulverförmigen Oxyds liess sich leicht abwerfen und die Oberfläche des Glases wurde dann mit dem Messer und durch nachheriges kurzes Abreiben mit Briefpapier geglättet. Das Glas wog jetzt 32,866 g und war um 0,278 g schwerer geworden. Die Zunahme bestand aus Glycerin und demselben anhaftenden Eisenoxyd. Die Menge des letzteren war zunächst zu ermitteln. Dazu wurde die Glasplatte mit nach oben gekehrter Oxydschicht auf eine Unterlage in eine geräumige mit Wasser gefüllte Porzellanschale so eingestellt, dass sie ringsum von Wasser umgeben war. Nach 24 Stunden hielt sie das Eisenoxyd noch ziemlich fest, sie wurde getrocknet und gewogen, von neuem in Wasser gebracht, bis zum Sieden des Wassers erwärmt und wieder gewogen. Die beiden letzten Wägungen ergaben nicht ein Milligramm Unterschied, also war schon durch die Einwirkung des kalten Wassers alles Glycerin aufgelöst. Die Glasplatte wog mit dem Eisenoxyd 32,804 g, also waren 0,226 g Eisenoxyd vorhanden und 0,062 g Glycerin verschwunden. Die 216 mg Eisenoxyd waren vorher bei 27,8 Proc. mit 47 mg Glycerin bedeckt; hätten sie es ganz behalten, was nicht wahrscheinlich ist, so hätte die Glasplatte dem übrigen Eisenoxyd doch mindestens 15 mg Glycerin entzogen.

Ein zweiter Versuch, in welchem die Glasplatte mit einer

Digitized by Google

grösseren Menge von 27,8 Proc. glycerinhaltigem Eisenoxyd bestrichen wurde, ergab kein wesentlich abweichendes Resultat. Wurde jedoch das Oxyd über eine verhältnissmässig viel grössere Glasplatte gestrichen, so zeigte sich zwar stets mehr Glycerin, als dem auf der Glasplatte zurückbleibenden Eisenoxyd angehörte, aber das so berechnete freie Glycerin bildete eine ungleich dünnere Schicht auf dem Glase als vorher. Das Glycerin haftet durch Adhäsion am Eisenoxyd wie am Glase, die Adhäsion nimmt mit zunehmendem Abstande schnell ab und wird in geringer Entfernung für beide Körper sich wenig unterscheiden. Wenn das Glas dem Eisenoxyd Glycerin entzieht, so gilt das natürlich nur für die vom Oxyd weiter abstehenden Schichten; auch durch längeres Reiben kleiner Oxydmengen auf grösseren Glasflächen gelingt es nie, das Glycerin ganz auf das Glas zu übertragen. Im Gegentheil gibt mit Glycerin ganz dünn bestrichenes Glas stets einen Theil davon an reines Eisenoxyd ab, es handelt sich demnach nur um die Uebertragungen der oberen Schichten und das in dem vorliegenden Versuche durch das *Glas weggenommene Glycerin kann dort unmöglich ebenso hoch aufliegen wie ursprünglich auf dem Eisenoxyd.* Die Dicke der Glycerinschicht auf dem Glase führt also nur auf die untere Grenze ihrer Dicke auf dem Eisenoxyd und da diese bei dem gewählten Procentsatz an Glycerin zugleich ungefähr die Grenze der Wirkungssphäre der durchdringenden Adsorption bezeichnet, so erhält man in der Höhe der auf das Glas übergegangenen Glycerinschicht die untere Grenze für den Halbmesser jener Wirkungssphäre. Auf der Glasfläche von 4780 mm^2 lagen aber, wie oben angegeben, mindestens 15 mg oder 12 mm^3 an freiem Glycerin, sodass die Dicke der Schicht 0,0025 mm oder 2500 $\mu\mu$ beträgt. Eine ungleiche Vertheilung oder die Unebenheit des angewandten mattgeschliffenen Glasses hatte vielleicht an einzelnen Stellen die Ablagerung einer noch etwas dickeren Glycerinschicht veranlasst. Ueberhaupt ist von einem solchen Versuche ein nach beiden Seiten genaues Resultat nicht zu erwarten, aber alle Erwägungen sprechen für die Zuverlässigkeit des angegebenen als eines Minimalwerthes. *Dass die Molecularkraft der Adsorption in dem Abstande von mindestens 2500 $\mu\mu$ noch wirksam ist*, *ergiebt sich also ohne irgend be-*

Digitized by Google

denkliche Voraussetzungen aus einfachen und leicht zu übersehenden Thatsachen.

Für den früher erwähnten Procentsatz 30,9 an Glycerin, bei welchem schon gar keine Adsorption von Schwefelkohlenstoff mehr stattfindet, erhielt ich auf der Glasplatte in mehreren Versuchen theils dünnere, theils dickere Glycerinschichten und als dickste eine von 2900 $\mu\mu$, was mit der vorhergehenden Beobachtung gut übereinstimmt. Auch die älteren auf andere Weise von mir gefundenen Werthe erweisen sich den neuen gegenüber als von gleicher Ordnung; mehr ist nicht zu betonen und mehr war nicht zu erwarten.

Obgleich ich in zwei früheren Abhandlungen vom Jahre 1886 [1]) und 1889 [2]) auf Grund meiner Versuche bereits die Behauptung aufgestellt hatte, dass die Anziehungsenergie fester Körper auf verschiedene Schichten adsorbirter Dämpfe nach der zweiten Potenz der Abstände abnimmt, so erschien es mir doch bei der grossen Bedeutung des Gesetzes [3]) wichtig genug, dasselbe noch in weiteren Versuchreihen und in neuer Versuchsanordnung weiter zu prüfen. Die Resultate sind nachstehend mitgetheilt. Das Verhältniss unter den Abständen der Schichten ist dabei nur nach der zweiten der in früheren Untersuchungen benutzten Methoden dadurch bestimmt, dass wegen der überwiegend grossen Grundflächen die Dicke der Schichten dem Procentgehalt an adsorbirten Dampf proportional angesehen wird. Die Stärke der Adhäsion wurde ebenfalls wie früher durch die Temperaturdifferenz gemessen, um welche man eine Flüssigkeit abkühlen muss, damit sie dieselbe Spannung annimmt, welche man an dem adsorbirten Dampfe beobachtet.

Die Dampfspannung wurde zunächst wieder aus der relativen Verdampfungsgeschwindigkeit abgeleitet, später aber durch statischen Druck gemessen. Für beide Messungen sind vorzugsweise, doch unter Berücksichtigung späterer Beobach-

---

1) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **28.** p. 684. 1886.

2) W. Müller-Erzbach, Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. **98.** 21. Februar.

3) P. Bohl hat später (Wied. Ann. **36.** p. 334. 1889) dasselbe Gesetz für die Anziehung von Gasmolecülen abgeleitet.

Digitized by Google

tungen, die bekannten von Regnault angegebenen Spannungswerthe benutzt. [1])

A. Versuche mit dynamischer Druckmessung.

Benzol. Die Versuche mit Benzol wurden zuerst so ausgeführt, dass der Zutritt von atmosphärischer Feuchtigkeit während der Verdunstung des Benzols möglichst verhindert wurde. 2,528 g von entwässertem Eisenoxyd nahmen in einem durch Schwefelsäure trocken gehaltenen Raume den Benzoldampf auf und wurden zur Verdunstung in einen tiefen, oben theilweise geöffneten Glascylinder von 5 l Inhalt gebracht. Der Glascylinder war am Boden mit concentrirter Schwefelsäure bedeckt und an den Seiten davon benetzt, sodass der Versuchsraum hinreichend trocken blieb und das Eisenoxyd schliesslich sein ursprüngliches Gewicht genau wieder angab. Das zur Vergleichung des Gewichtsverlustes dienende und bis zur Marke mit reinem Benzol angefüllte Kölbchen befand sich in der Nähe des Glascylinders, sodass die Verdunstung des freien Benzols und des adsorbirten Dampfes bei derselben Temperatur erfolgte. Die Versuchsdauer für die Bestimmung des relativen Dampfdrucks ist in den ersten Fällen und wo es zur Beurtheilung wesentlich erschien, hinzugefügt. Hat man beispielsweise für die Durchschnittstemperatur von 19,7° den relativen Dampfdruck 0,16 gefunden, so ergiebt sich daraus der absolute Druck von (74,8)(0,16) = 12,0 mm, welcher der Temperatur von − 11,3° entspricht. Der Unterschied von 19,7 und − 11,3° oder 31,0 drückt dann die Zahl der die Energieänderung bestimmenden Einheiten aus. Bei der ersten Versuchsreihe ergaben sich 31,0 Einheiten für den mittleren Procentgehalt 0,5 an Benzol, für 0,4 Proc. aber 52,0 Einheiten, also erhält man den Exponenten x einfach aus der Gleichung

$$\left(\frac{0,5}{0,4}\right)^x = \frac{52,0}{31,0} \text{ oder } x = 2,3.$$

1) Regnault, Näheres darüber Ber. d. k. Akad. der Wissensch. in Wien **10—13.** 1896.

Digitized by Google

Procent-gehalt	Versuchs-dauer in Stunden	Durch-schnitts-temperatur	Relativer Dampf-druck	Wärme-einheiten	Ex-ponenten
1,08	18,6	20,1°	0,63	9,0	1,8
0,64	5,8	19,6	0,44	15,6	2,5
0,5	15,4	19,7	0,16	31,0	2,3
0,4	24,5	18,2	0,036	52,0	—

Ein anderer Versuch wurde mit 3,367 g Eisenoxyd angestellt, welches längere Zeit an der Luft gelegen und etwas Wasser aufgenommen hatte. Es wurde an gewöhnlicher Luft mit Benzoldampf beladen und ebenso durch Verdunsten des Benzols wieder frei. Sein Gewicht war nachher bis auf eine Zunahme von nicht ganz 2 mg das ursprüngliche, was die Annahme wahrscheinlich macht, dass das Benzol bei der Adsorption sich einfach an die Oberfläche des mit etwas Wasser verbundenen Eisenoxyds anlegt und beim Verdunsten von dort wieder verschwindet.

Procent-gehalt	Versuchs-dauer in Stunden	Tempera-tur	Relativer Dampf-druck	Wärme-einheiten	Ex-ponenten
1,30	5,8	19,6°	0,79	4,8	1,5
0,91	15,4	19,7	0,70	7,1	1,7
0,46	15,4	18,4	0,26	22,9	—

Die Adsorptionsanziehung erscheint etwas schwächer als bei dem wasserfreien Eisenoxyd, aber die Exponenten nähern sich doch der Zahl 2.

2,149 g wasserhaltiger Thonerde zeigten nach dem analogen Versuche genau das ursprüngliche Gewicht.

Procent-gehalt	Temperatur	Relativer Dampfdruck	Wärme-einheiten	Exponenten
1,63	18,1°	0,86	3,0	—
1,3	17,0	0,765	5,3	2,5
0,96	16,9	0,66	8,0	1,9
0,91	17,5	0,59	10,2	2,1

Die Exponenten liegen wieder näher bei 2, was nach den unter B mitgetheilten Beobachtungen zum Theil jedenfalls durch die grössere gegenseitige Nähe der auf ihren Dampfdruck untersuchten Benzolschichten veranlasst wird.

Digitized by Google

Vierfach-Chlorkohlenstoff. Bei den Adsorptionen von Vierfach-Chlorkohlenstoff durch Thonerde oder Eisenoxyd ist es mir trotz mehrfacher Versuche nicht möglich geworden, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Ob das von der geringeren Anziehungsenergie oder ob es von anderen Umständen abhängt, weiss ich bis jetzt nicht zu entscheiden. Fein pulverisirte und ausgeglühte Tannenkohle, die ebenfalls nicht viel von dem Dampfe aufnimmt, gab trotzdem bei geringer Entfernung der adsorbirten Schichten voneinander gute Resultate.

Procentgehalt	Versuchsdauer in Stunden	Temperatur	Relativer Dampfdruck	Wärmeeinheiten	Exponenten
0,86	1	20,1°	0,275	25,6	—
0,77	2,1	18,9	0,19	32,1	2,0
0,69	1	20,7	0,13	38,9	1,85
0,63	2,3	19,0	0,08	46,5	2,0
0,53	15,5	20,0	0,02	66	1,96

Die Verdunstung von der Oberfläche der Kohle erfolgte in dem oben beschriebenen Glascylinder in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, doch war der starken Anziehung der Kohle gegenüber nicht alles Wasser zurückzuhalten, denn ihr Gewicht von 1,401 g war am Ende des Versuches um 4 mg grösser. Der Versuch ist daher als ganz einwandfrei nicht anzusehen.

Schwefelkohlenstoff. Mehrere Versuche mit stark erhitztem Eisenoxyd von schwächerer Adsorptionskraft ergaben in kleineren Beobachtungsreihen Werthe der Exponenten, die in keinem Falle um mehr als 0,4 von 2 abwichen. Pulverisirte Holzkohle adsorbirt den Schwefelkohlenstoff so lebhaft, dass sie sich merklich erwärmt, wenn man ihn tropfenweise hinzugiebt. Der auf diese Weise oder auch dampfförmig aufgenommene Schwefelkohlenstoff zeigt sich zum Theil so fest gebunden, dass er durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht entfernt werden kann. Vollständig geschah es nicht einmal durch stundenlanges Erhitzen bis über 100°, und erst durch schwache Rothgluth wurde schnell das ursprüngliche Gewicht der Kohle bis auf eine geringe Abweichung wiederhergestellt. Der letzte Rest des Schwefel-

Digitized by Google

kohlenstoffs entweicht dabei nicht unzersetzt, denn es treten beträchtliche Mengen an Schwefelwasserstoff auf. Der Procentsatz an solchem fester gebundenen und beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich constant zurückgehaltenen Schwefelkohlenstoff war nicht einmal für Tannenkohle derselben Herstellung übereinstimmend, und er schwankte nach sechs verschiedenen Beobachtungen zwischen 0,113 und 0,132 vom Gewichte der Kohle. Ich habe nun wegen der vollständigen Analogie mit den früheren Versuchen die Kohle mit dem fester gebundenen Schwefelkohlenstoff als adsorbirenden Körper angesehen und den durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder abscheidenden Schwefelkohlenstoff nach Procenten des ersteren in Anrechnung gebracht.

Von den ausgeführten Versuchsreihen sind zwei nachstehend mitgetheilt; die erste mit dem grössten 13,2, die zweite mit dem kleinsten Procentsatz 11,3 an fester gebundenen Schwefelkohlenstoff.

Das Anfangsgewicht der Kohle mit diesem Zusatz betrug im ersten Falle 1,595 g.

Procentgehalt	Versuchsdauer in Stunden	Temperatur	Relativer Dampfdruck	Wärmeeinheiten	Exponenten	
7,12	1,25	21,7°	0,48	17,8	—	2,8
6,4	1	21,8	0,35	24,8	3,1	2,4
6,2	1	22,0	0,32	26,8	2,9	2,4
6,02	1	22,0	0,28	29,5	3,0	1,7
5,8	1	22,1	0,26	31,4	2,8	—
5,24	3,8	22,1	0,17	39,2	2,6	2,2
4,84	2,3	22,0	0,143	42,5	2,2	1,7
4,25	15,2	21,8	0,065	54,2	2,2	1,8
3,8	6	21,6	0,047	61,4	2,0	1,6
3,7	4	20,1	0,041	63,3	1,9	1,6
2,38	14	34,0° (annähernd)	0,009	89,5	1,8	1,4
2,73	14 Tage	19,0°	0,004	92,7	1,5	1,2

Der Durchschnitt der vom Anfang aus berechneten Exponenten beträgt 2,36, von der Mitte aus erhält man 1,9. Die Verdunstung fand in trockener Luft statt. In der anderen Versuchsreihe betrug das Gewicht der Kohle und von 11,3 Proc. Schwefelkohlenstoff zusammen 2,216 g. Die Kohle war weniger fein pulverisirt.

Digitized by Google

Procent-gehalt	Versuchs-dauer in Stunden	Tempera-tur	Relativer Dampf-druck	Wärme-einheiten	Ex-ponenten
7,0	3,8	21,8°	0,35	24,8	—
6,5	0,8	21,6	0,30	27,7	1,5
5,7	14,2	21,2	0,13	43,8	2,8
5,0	5,1	20,8	0,075	53,6	2,3
4,7	5	21,3	0,057	57,9	2,3
3,29	24 Tage	19,0	0,007	85,0	1,7

Als Durchschnitt der Exponenten ergiebt sich 2,2.

B. Versuche mit statischer Druckmessung.

In diesen Versuchen ist nur die Adsorption von Schwefelkohlenstoff durch schwach erhitztes Eisenoxyd oder durch pulverisirte Holzkohle beobachtet. Weil die Gegenwart von Feuchtigkeit beim Eisenoxyd wie bei der Thonerde die Gesetzmässigkeit in der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs nach den früheren Beobachtungen nicht geändert hatte, weil ausserdem ein vollständiges Fernhalten aller Feuchtigkeit von dem Eisenoxyd und erst recht von der Kohle mindestens sehr schwierig erschien, so sind alle Versuche unter voller Sättigung der Atmosphäre mit Wasserdampf ausgeführt.

Eine umgebogene graduirte Glasröhre enthielt in dem geschlossenen kürzeren Schenkel das Eisenoxyd und die Kohle, während der offene längere Schenkel durch Wasser abgesperrt war. Zu Anfang des Versuches stand das Wasser im Schenkel so hoch über der äusseren Oberfläche desselben, dass eine Vergrösserung des inneren Luftvolumens um fast ein Drittel des ursprünglichen möglich war, ohne dass die abgesperrte Luft austreten konnte. In dem offenen Schenkel der Glasröhre befanden sich hoch über dem Wasser durch ein Drahtnetz oder durch einen losen Verschluss von Baumwolle festgehalten, in Millimeter getheilte enge Röhren, welche mit Schwefelkohlenstoff gefüllt waren, so enge Oeffnungen hatten, dass sie an einem Tage an die Luft bei 13° je 8 oder 12 mg verdunsten liessen. Der Länge eines Millimeters an der äusseren Theilung der Röhre entsprach etwas mehr als 2 mg Inhalt, sodass jedes Milligramm des verdunsteten Schwefelkohlenstoffs abgelesen werden konnte. Diese zuletzt erst ge-

Digitized by Google

troffene Einrichtung hat den grossen Vorzug, dass beim Einbringen von Schwefelkohlenstoff durch Miteindringen von Luft in den abgesperrten Raum keine Fehler entstehen. Das innere Gasgemenge bleibt ungestört und man braucht nur zeitweise den Stand des Wassers und des Barometers sowie die Temperatur abzulesen. Da nach einem besonderen Versuch 21 mg Schwefelkohlenstoff, die in einer weiteren Röhre in den abgesperrten Raum gebracht waren, von dem bis zu der Grenze meiner Messungen mit Schwefelkohlenstoff gesättigten Eisenoxyd in zwei Stunden absorbirt wurden, so konnte ein nennenswerther Rest von nicht aufgenommenem Dampf durch das in 24 Stunden erfolgende Verdunsten selbst von 12 mg Schwefelkohlenstoff bei meinen Ablesungen nicht vorhanden sein. Der Rauminhalt des Eisenoxyds, der engen Glasröhre des Drahtnetzes etc. war natürlich vom Volumen der abgesperrten Luft in Abrechnung zu bringen. Ebenso jedesmal von dem verdampften Schwefelkohlenstoff als nicht absorbirt der in der Röhre vorhandene Dampf, dessen Gewicht durch das Volumen und den gerade herrschenden Partialdruck p_1 des Schwefelkohlenstoffs und des Druckes innerhalb der Glasröhre b_i aus aus dem Gewicht von 3.4 mg für 1 cm^3 durch den Factor $p_1 / p_1 + b_i$ 3.4 bestimmt wird. Zwei kleinere Fehler entstanden bei meinen Messungen dadurch, dass nicht immer genau unter demselben Druck und bei derselben Temperatur beobachtet wurde. Die Adsorption ist bekanntlich von beiden Umständen abhängig und wird durch Temperaturänderungen besonders stark beeinflusst. Bei den Dimensionen meines Apparates wurde bei ganz mit Schwefelkohlenstoff gesättigtem Eisenoxyd durch eine Temperaturerhöhung von 1^0 die Wasserhöhe in der Glasröhre um mehr als 9 mm vermindert, während ein Unterschied im äusseren Luftdruck von 16 mm bei unveränderter Temperatur nur eine Veränderung im Höhenstand des Wassers von 11 mm und davon etwas über 3 mm durch vermehrte Adsorption veranlasste. Der letztere Einfluss macht sich also weniger bemerklich, aber vollkommen vergleichbar sind natürlich nur die bei derselben Temperatur und demselben Barometerstand gefundenen Werthe.

Nachdem das Anfangsvolumen des abgesperrten Gases unter Berücksichtigung von dem eingeschlossenen Eisenoxyd,

Digitized by Google

Glas, flüssigen Schwefelkohlenstoff und dem Glashalter für den gerade herrschenden Luftdruck und die herrschende Temperatur möglichst genau bestimmt ist, hat man sich ausserdem den Stand des flüssigen Schwefelkohlenstoffs in der graduirten Röhre zu merken. Man wartet dann einige Tage bis zur weiteren Beobachtung, da die zuerst in minimalem oder gar unendlich kleinem Abstande adsorbirten Dämpfe so innig gebunden werden, dass keine irgend wesentliche Zunahme im Volumen der abgesperrten Luft zu erkennen ist. Macht sich dann die Zunahme bemerklich, so hat man zunächst das ursprüngliche Gasvolumen v_1 nach dem vorhandenen Druck und der vorhandenen Temperatur zu reduciren. Bedeuten b_1 und b_2 die Barometerstände, im Anfang und bei den späteren Versuchen, h_1 und h_2 die Höhen der dem Luftdruck entgegenstehenden Wassersäulen in der Glasröhre und bedeutet t den Mehrbetrag an Temperaturgraden bei der späteren Beobachtung im Vergleiche zur ersten, so ergiebt sich der neue Werth v_a des früheren Volumens v_1 unter den veränderten Umständen aus der Gleichung

$$v_a = \frac{v_1\left(b_1 - \frac{h_1}{13{,}6}\right)}{\left(b_2 - \frac{h_2}{13{,}6}\right)(1 + 0{,}0037 \, . \, t)} = \frac{13{,}6\, b_1\, v_1 - h_1\, v_1}{(13{,}6\, b_2 - h_2)(1 + 0{,}0037 \, . \, t)}.$$

Die Tension des Wasserdampfes machte erst für Temperaturabweichungen von 3° sich in einer der vorkommenden Einheiten bemerklich. Der Unterschied des wirklich beobachteten Werthes v und des berechneten ergiebt die Vergrösserung des Volumens v_a unter dem Gegendruck von b_e Millimeter Quecksilber. Die Ausdehnung des Gases unter constantem Gegendruck erfolgt durch eine grössere Spannkraft, beide, Volumen und Spannkraft, sind in demselben Verhältniss gewachsen. Will man daher das bei b_e abgelesene Volumen v auf v_a zurückführen, so erhält man den dazu erforderlichen stärkeren Druck x durch die Gleichung $v / v_a = x / b_e$. Da die Vergrösserung der Spannkraft des Gases $x - b_e$ von dem Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs herrührt, so gibt man der vorigen Gleichung besser die Form $v - v_a / v_a = x - b_e / b_e$, weil man dann in $x - b_e$ ohne weiteres den Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs erhält. Dabei wird durch b_e der Zahlen-

Digitized by Google

werth von $b_2 - h_2 / 13{,}6$ dargestellt. Obgleich ich zwei Versuchsreihen mit Eisenoxyd ausgeführt habe, so beschränke ich mich auf die Mittheilung der einen, weil die andere nicht irgend wesentlich abwich. Es kamen 2,010 g Eisenoxyd zur Verwendung, und das Anfangsvolumen der Luft betrug 368 Einheiten (Millimeter der Röhrenlänge) bei 10,6° und einem wirksamen Luftdruck $b_1 - h_1 / 13{,}6$ von 742,1 mm. Die Menge des absorbirten Schwefelkohlenstoffs ist nicht in Procenten, sondern einfach nach ihrem Gewicht angegeben, weil schliesslich doch nur Gewichtsverhältnisse in Betracht kommen.

Absorbirter Schwefelkohlenstoff	Temperatur	Luftdruck b_2	b_e	v_a	v	Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs	Wärmeeinheiten	Exponenten
mg		mm				mm		
15	11,2°	752,5	728,1	376,5	395	34,1	37,0	1,2
19	13,4	749	726,9	379	409	57,6	29,6	1,3
24	13,0	761	738,3	372	412	79,5	25,0	1,4
33	11,0	770	747,2	366	409	87,8	18,9	1,6
40	12,6	775,5	752,8	368	424	114,9	15,0	1,7
44	12,8	776	753,0	366	424	119,4	13,3	1,9
48	12,6	768	746,1	370	430	121,0	14,0	2,1
52	12,6	770	748,2	369	436	135,8	11,3	2,1
56	12,8	770,5	748,4	369	440	143,9	10,2	2,2
59	12,5	765	743,8	371	447	152,4	8,6	2,0
64	11,2	777	755,0	361	434	152,7	7,3	2,1
68	11,4	775	754,5	364	439	155,5	7,1	2,5
75	12,2	781,5	761,7	361	442	170,0	5,9	3,0
79	12,7	780,5	759,2	362	448	180,3	5,0	3,3
82	12,9	776	755,6	365	455	186,4	4,4	—

Die Ausführung dieser Beobachtungsreihe erforderte einen Zeitraum von 23 Tagen, und auch nachher sind noch einige Messungen ausgeführt worden. Die Verdunstung und Adsorption des Schwefelkohlenstoffs erfolgte natürlich anfangs viel lebhafter als später, weil der Gegendruck des in der abgesperrten Luft vorhandenen Dampfes mehr und mehr hinderlich wurde. Für die Genauigkeit der Beobachtungen waren, wie schon bemerkt, Veränderungen in der Temperatur am störendsten, weil die geringste Temperaturerhöhung Dampf ausscheidet, der bei dann folgender Abkühlung sich weder gleich verdichtet noch absorbirt wird. Bei steigender Temperatur ist der Fehler

Digitized by Google

am geringsten, und ich habe meist auf diese Weise beobachtet, weil der Arbeitsraum früh am Morgen am kältesten war und nach einer Temperatursteigerung von etwa 2° gegen die Anfangstemperatur erst am späteren Nachmittag sich wieder abkühlte. Trotz des günstigeren Umstandes der Wärmezunahme für sich bald folgende Messungen habe ich doch bei einer Zwischenzeit von einer halben Stunde, in welcher nur eine minimale Menge an flüssigem Schwefelkohlenstoff verdunsten konnte, die Anziehungsenergie also unverändert bleiben musste, beispielsweise 5,7 statt 5,9, und 9,7 statt 10,2 Wärmeeinheiten dafür gefunden. Wiederholt ging auch wieder die Abweichung nicht über 0,1 hinaus, aber man muss die Möglichkeit der grösseren Fehler mit in Rechnung ziehen. Sie sind bei der statischen Messung anscheinend erheblicher als bei der dynamischen Methode, die eine Störung durch ausgeschiedenen Dampf ausschliesst. Anderseits aber bietet die erstere den Vortheil, dass man höhere Spannungen des absorbirten Dampfes noch genau bestimmen kann. Dadurch allein bin ich auf den Umstand aufmerksam geworden, dass die Exponenten für die zuletzt adsorbirten Dampfschichten wachsen. Die erwähnte zweite, mit Eisenoxyd ausgeführte Versuchsreihe bestätigte die Zunahme, und sie erklärt sich ohne weitere Schwierigkeit dadurch, dass bei der Berechnung der Exponenten die für die äusseren Schichten unzweifelhaft abnehmende Dichtigkeit und dadurch vergrösserte Entfernung nicht berücksichtigt ist. Die Zunahme der Exponenten wird zuletzt sehr bedeutend, und es ergab sich z. B. in der obenstehenden Reihe für 88 mg des absorbirten Dampfes bereits der Exponent 4,5. Da ausserdem bei den weiter entfernten Schichten die Messungen unsicherer erschienen, ich erhielt für dieselbe Temperatur einmal 2,7 und nachher 3,2 Wärmeeinheiten, so hatte eine weitere Fortsetzung der Versuchsreihe keinen Werth mehr. Dass die Exponenten der Anfangsglieder unter 2 liegen, kann wegen der Wiederholung Versuchsfehlern nicht zugeschrieben werden. Ich möchte es am ersten damit erklären, dass das Eisenoxyd, welches eine geringe Menge Wasser stark festhält, in die ihm nächsten Schichten aus der feuchten Luft etwas Wasser aufnimmt, und dass dadurch der Abstand aller Schwefelkohlenstoffschichten vergrössert wird, was für die nächsten eine

Digitized by Google

relativ beträchtlichere Verminderung der Anziehungsenergie zur Folge haben würde. Fraglich bleibt es ausserdem, wie schon bemerkt ist, ob die für die Anfangsresultate maassgebenden, aber durch Beobachtungen nicht controlirten Werthe des Dampfdruckes vom Schwefelkohlenstoff in ganz niedrigen Temperaturen als ausreichend zutreffend angesehen werden dürfen. Bei den später folgenden Gliedern meiner Versuchsreihe mit gleichmässig befriedigenden Resultaten ist das unbedingt der Fall, und daher erhält der Satz von der Abnahme der Anziehungsenergie nach dem Quadrate der Entfernung durch die Ergebnisse der statischen Messung eine neue und wegen der abweichenden Beobachtungsweise doppelt wichtige Bestätigung.

Nach dem früher beschriebenen Verhalten der Holzkohle zu Schwefelkohlenstoff absorbirt sie denselben viel lebhafter als Eisenoxyd, und es ist mir auch keinmal gelungen, durch Aufgiessen von Wasser auf die mit Schwefelkohlenstoff beladene Kohle den ersteren in grösseren Tropfen abzuscheiden, wie es beim Eisenoxyd ganz leicht geschieht. Ob dabei freilich die stärkere Anziehung der Kohle das einzige Hinderniss war, oder daneben auch die Schwierigkeit, Kohle mit Wasser zu benetzen, liess sich nicht entscheiden. Wurde solche Kohle in einem Probirglase mit Wasser geschüttelt, so liess sich Schwefelkohlenstoff über dem Wasser in der Luft des Probirglases durch den Geruch und als ein mit blauer Flamme verbrennendes Gas nachweisen.

Um in kurzer Zeit eine Uebersicht über den Verlauf der Adsorption durch Holzkohle zu gewinnen, brachte ich 1,122 g von dem mit 12,3 Proc. Schwefelkohlenstoff fester verbundenen Kohlenpulver in eine 11 mm weite Glasröhre, in welcher ihrem grösseren Querschnitt entsprechend (der innere Durchmesser der zu allen anderen Versuchen benutzten Röhren betrug annähernd 8 mm), auch mehr Schwefelkohlenstoff verdunstete, nämlich 16 mg bei 12,2°. Der Procentgehalt an adsorbirtem Schwefelkohlenstoff war im Vergleich zu den analogen Versuchen mit Eisenoxyd viel bedeutender, bevor sich eine merkliche Zunahme im Volumen der abgeschlossenen Luft zu erkennen gab, ein neuer Hinweis auf die starke Anziehung der Holzkohle.

Digitized by Google

Adsorbirter Schwefelkohlenstoff	Temperatur	Luftdruck b_2	b_e	v_a	v	Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs	Wärmeeinheiten	Exponenten
mg		mm				mm		
54	12,0°	780,3	772,1	203	209	22,8	44,9	1,6
76	11,4	777,2	769,2	208	215	37,5	35,5	2,1
101	9,0	766,3	759,1	203	223	74,7	20,2	2,4
122	12,1	755,3	748,5	211	246	124,1	12,8	—
136	11,3	749,5	745,2	212	253	144,1	8,7	3,7
149	11,2	753,5	747,0	210	258	170,7	4,8	4,9

Bei dem letzten Versuche waren über 13 Proc. Schwefelkohlenstoff adsorbirt, und es zeigt sich in diesem Falle besonders deutlich an den hohen Exponenten, dass bei grossen Mengen des abgelagerten Dampfes die äussersten Schichten loser aufeinander liegen. Man müsste der Rechnung weitere Abstände zu Grunde legen, um den Exponenten 2 zu erhalten, und deshalb könnte man sogar aus den exponentialen Abweichungen die Ausdehnung der Schichten ableiten. Im vorliegenden Falle aber handelt es sich um den Nachweis des Exponenten 2, und dieser ist in der That in allen näher liegenden Schichten wieder zu erkennen. Dass sich die Abweichung in den äusseren Schichten gerade beim Schwefelkohlenstoff zum Unterschiede von Wasser oder auch Benzol so stark bemerklich macht, erregt durchaus kein Bedenken, sondern es lag sogar nahe, sie für den flüchtigsten der drei Stoffe als vorzugsweise wahrscheinlich zu erwarten. Nachträglich finde ich noch ausserdem damit übereinstimmend in einer früheren Untersuchung von mir[1]) die Angabe, dass bei grossen Mengen des von Thonerde absorbirten Benzols in den Aussenschichten die unter der gewöhnlichen Voraussetzung berechneten Exponenten bis 3,2 über 2 hinausgehen, also ebenfalls erheblich, aber nicht so stark als bei dem noch flüchtigeren Schwefelkohlenstoff.

Zu dem ausführlicheren Versuche über die Adsorption des Schwefelkohlenstoffs verwandte ich 1,040 g einer Holzkohle, welche 12,6 Proc. an inniger gebundenem Schwefelkohlenstoff

1) W. Müller-Erzbach, Wien. Akad. Ber. 21./2. 1889. p. 12.

Digitized by Google

bereits enthielt. Das Anfangsvolumen der abgesperrten Luft betrug 266 Einheiten bei dem Druck b_e von 746,4 mm und einer Temperatur von 12,6°.

Adsorbirter Schwefelkohlenstoff	Temperatur	Luftdruck b_2	b	v_a	v	Dampfdruk des Schwefelkohlenstoffs	Wärmeeinheiten	Exponenten	
mg		mm				mm			
42	12,6	774,2	761,3	261	265	10,7	57,2	1,7	1,4
51	12,8	775,2	762,0	262	269	20,8	47,2	1,8	1,5
58	12,9	766,8	755,1	263	274	31,6	40,2	1,9	1,6
65	12,8	767,5	757,0	263	277	41,9	35,2	2,0	1,7
71	12,6	769,3	757,5	263	280	49,1	32,1	2,2	1,9
79	12,4	763,7	753,1	263	286	66,0	26,0	2,3	1,9
85	10,2	765,3	753,8	260	284	69,8	22,7	2,3	1,8
90	10,2	775,8	765,1	158	286	83,2	20,3	2,4	—
94	11,8	773,3	763,2	262	293	90,5	18,7	2,4	2,2
98	13,4	779,8	769,7	259	296	110,1	16,7	2,4	2,3
106	12,2	781,2	771,1	258	298	119,8	13,6	2,3	2,4
110	12,9	779,5	769,3	259	304	134,0	11,9	2,0	2,7
116	12,9	775,2	766,1	260	308	141,8	10,6	1,7	2,5
127	13,2	780,0	771,1	259	311	154,8	9,0	—	2,4
135	13,4	774,2	765,1	261	318	167,1	7,4 (7,2)	3,4	2,5

Die adsorbirende Holzkohle war, wie bemerkt, von der des Vorversuches verschieden, aber die Stärke der Adsorption ergiebt sich doch für beide ziemlich gleich, wenn man beachtet, dass das Gewicht der benutzten Kohle im zweiten Falle um ein Drittel geringer war als im ersten. Mit 135 mg absorbirten Schwefelkohlenstoffs wurde wieder die Grenze erreicht, an welcher die Exponenten wegen der zu losen Auflagerung über 2 hinausgehen, und deshalb ist die betreffende Beobachtung durch einen Strich abgetrennt. In der übrigen 14gliederigen Reihe erscheint die Annäherung der Exponenten an 2 vollständig genügend, und es wird damit zugleich aufs neue bestätigt, dass das benutzte Kraftmaass bei der Adsorption von Wasser oder von Benzol oder von Schwefelkohlenstoff trotz der völlig verschiedenen Constanten auf das gleiche Ergebniss führt. Je nach dem Ausgangsgliede fallen die Exponenten im einzelnen Falle wegen der Versuchsfehler oder der unvollständigen Erfüllung der Voraussetzung natürlich etwas

Digitized by Google

verschieden aus. Gerade in der letzten Reihe ergab ein mittleres Glied bei einer Vertheilung der Fehler nach beiden Seiten hin gute Resultate, und ich habe deshalb die betreffenden Exponenten hinzugefügt. In dieser zweiten Zusammenstellung tritt ausserdem die früher besprochene Zunahme der Exponenten für die Aussenschichten deutlicher hervor.

Nachdem so für das ausgesprochene Gesetz der Fernwirkung der Adhäsionskraft ein reichliches Beweismaterial geliefert ist, möchte ich nicht unterlassen, auf eine beachtenswerthe Erscheinung noch aufmerksam zu machen. Sie zeigte sich sowohl bei der Adsorption von Schwefelkohlenstoff durch Eisenoxyd wie durch Holzkohle, ich habe sie jedoch nur im ersten Falle etwas weiter verfolgt. Wie oben angegeben, kann das schwach erhitzte Eisenoxyd über ein Drittel seines Gewichtes an Schwefelkohlenstoff adsorbiren. Nachdem es 17 Procent aufgenommen hatte, waren in der umschliessenden Glasröhre durch weiteres Verdunsten von Schwefelkohlenstoff neue Druckänderungen nicht mehr wahrzunehmen. Wurden spätere Beobachtungen unter dem früheren Druck und bei der früheren Temperatur ausgeführt, so war in keinem Falle ein grösserer Unterschied als 1 oder $1^1/_2$ mm im Wasserstande zu bemerken, und dieser Unterschied fiel infolge der Nachwirkungen von Aenderungen in der Temperatur oder im Druck bald positiv bald negativ aus. Messungen waren also nicht mehr möglich, und ich nahm zunächst an, das weitere Verdunsten von Schwefelkohlenstoff aus der Glasröhre innerhalb der abgesperrten Luft wäre blos eine Folge von Verdichtungen und Verdunstungen, die der Temperaturwechsel veranlasste. Aber ein neuer Versuch mit eingesetzter grösserer und weit geöffneter Verdunstungsröhre bewies das Gegentheil. Nachdem das Eisenoxyd wieder 17 Proc. an Schwefelkohlenstoff adsorbirt hatte, beobachtete ich die folgenden Verdunstungsmengen.

Temperaturgrenze				Verdunsteter Schwefelkohlenstoff							
1.	13°	und	15°	62 mg	in	4	Tagen,	an	einem	Tage	$15^1/_2$ mg
2.	13,5	„	15	75 „	„	7	„	„	„	„	$10^5/_7$ „
3.	13	„	16	30 „	„	6	„	„	„	„	5 „
4.	13	„	17	36 „	„	6	„	„	„	„	6 „
5.	8	„	13	38 „	„	9	„	„	„	„	$4^2/_9$ „
6.	13	„	17	76 „	„	17	„	„	„	„	$4^1/_2$ „

Digitized by Google

Das Eisenoxyd hatte zuletzt über 35 Proc. seines Gewichtes an Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Bis nahe an diese Grenze 'gibt sich in den Verdunstungsmengen vom Schwefelkohlenstoff noch eine starke Abstufung in der Anziehung des Eisenoxyds unzweifelhaft zu erkennen, während die Methode der gewöhnlichen statischen Druckmessung als weniger empfindlich zu ihrem Nachweise versagt.

Digitized by Google

11. *Ueber eine Bestimmung specifischer Wärmen mittels des electrischen Stromes; von A. Schlamp.*

(XXXI. Ber. d. Oberhess. Ges. f. Nat.- und Heilk. zu Giessen.)

L. Pfaundler[1]) hat im Jahre 1869 eine Methode specifischer Wärmebestimmung angegeben, die sich auf das Joule'sche Gesetz gründet. Wenn die Widerstände ω_1 und ω_2 hintereinandergeschaltet, vom Strom durchflossen werden, so sind die entwickelten Wärmemengen:

$$Q_1 = c \,.\, i^2 \omega_1 t \qquad Q_2 = c \,.\, i^2 \omega_2 t.$$

Befinden sich die Widerstände ω_1 und ω_2 in zwei mit den Flüssigkeitsmengen m_1 und m_2 gefüllten Calorimetern, bedeuten ferner c_1 und c_2 die specifischen Wärmen der Flüssigkeiten, r_1 und r_2 die in Betracht kommenden Wasserwerthe der Gefässe, Rührer etc., Δt_1 und Δt_2 die corrigirten Temperaturanstiege, so bestehen die zwei Gleichungen:

$$(1) \qquad m_1 c_1 \Delta t_1 + r_1 \Delta t_1 = c\, i^2 \omega_1 t$$

$$(2) \qquad m_2 c_2 \Delta t_2 + r_2 \Delta t_2 = c\, i^2 \omega_2 t.$$

Durch Division von (1) und (2) ergiebt sich

$$\frac{m_1 c_1 \Delta t_1 + r_1 \Delta t_1}{m_2 c_2 \Delta t_2 + r_2 \Delta t_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2}.$$

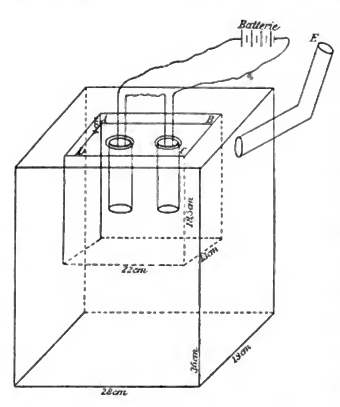
Da der Temperaturcoefficient der bei den folgenden Versuchen benutzten Widerstände sehr klein ist, so kann die an ω_1 und ω_2 wegen der Temperaturänderung anzubringende Correction vernachlässigt werden. Am besten ist es, wenn das Verhältniss ω_1 / ω_2 gleich der Einheit gemacht wird. Die specifische Wärme einer Flüssigkeit muss natürlich gegeben sein, um diejenige der anderen finden zu können. — Ausser Pfaundler

---

1) L. Pfaudler, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. 1869 u. 1891.

Digitized by Google

haben Jamin und Lecher von dieser Methode Gebrauch gemacht. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Himstedt habe ich nun Versuche darüber angestellt, ob dieselbe auch bei Temperaturen angewandt werden kann, die bedeutend über Zimmertemperatur liegen, indem man von Anfang an die Calorimeterflüssigkeit auf eine höhere Temperatur bringt. Es ist nämlich von Wichtigkeit, zu wissen, einmal wie die specifische Wärme von Flüssigkeiten mit der Temperatur sich ändert und dann diese Grösse auch direct für solche Substanzen zu bestimmen, die erst bei höherer Temperatur flüssig werden.



Gerade im letzteren Falle dürfte das besonders erwünscht sein im Hinblick auf die Beziehung zwischen specifischer Wärme im festen und flüssigen Zustand und latenter Schmelzwärme, die Person[1]) im Jahre 1847 aufgefunden hat.

Zu dem Zwecke befinden sich zwei Calorimeter in einem doppelwandigen Bleckkasten von den in der Zeichnung angegebenen Dimensionen. Der Theil *ABCD* mit seinen zwei runden Ausschnitten liegt 4 cm tiefer wie der obere Rand. Der Blechkasten wird in seinem unteren Theil mit Wasser gefüllt und dasselbe zum Kochen gebracht. Es gelingt auf diese Weise leicht eine Temperatur von 90—93° in den Calorimeterflüssigkeiten zu erreichen und constant zu halten, ohne dass die Strahlung einen grossen Einfluss ausübt. Auf das Rohr *E* wird ein Rückflusskühler aus Metall aufgesetzt. Einmal verhindert man dadurch, dass der Arbeitsraum übermässig feucht wird, dann erspart man sich das öftere Nachfüllen. Die beiden Calorimeter haben 16 cm Höhe und 6 cm Durch-

1) Person, Ann. de chim. et de phys. 21. 1847.

Digitized by Google

messer und sind aus ganz dünnem Messingblech hergestellt. Zum Verschluss dienen Holzdeckel. Dieselben sind mit Durchbohrungen für die Widerstände, Rührer und Thermometer versehen. Die Widerstände, jeder 2,2 Ohm, bestehen aus Manganindraht. Den Temperaturcoefficienten der benutzten Drahtsorte bestimmte ich wiederholt zu — 0,00002. Kleine Temperaturdifferenzen der Calorimeter, wie sie bei den Versuchen ausschliesslich benutzt wurden, kommen also gar nicht in Betracht. Zur Messung der Temperatursteigerungen wurden zwei Beckmann'sche Thermometer benutzt, die in $^1/_{50}{}^0$ getheilt waren. —

Ausführung der Versuche.

Beide Calorimeter werden mit Flüssigkeit gefüllt und der Bequemlichkeit wegen im Sandbade auf ca. 90° erwärmt. Dann setzt man sie in den Heizkasten. Der tiefer liegende Theil desselben wird mit einer Lage Watte bedeckt, um die Strahlung zu verringern. Nach Verlauf einer halben Stunde haben die Temperaturunterschiede der Calorimeter und des Heizkastens sich soweit ausgeglichen, dass ein Versuch gemacht werden kann. Es ist wesentlich, dass die Flüssigkeiten während des Versuches in stetiger Bewegung gehalten werden durch Auf- und Abziehen der Rührer. Geschieht das nicht, so bilden sich wärmere und kältere Schichten; es kommt dann keine gleichmässige Temperatur in den Flüssigkeiten zu Stande. Um die unvermeidlichen Wärmeverluste an die Umgebung in Rechnung zu setzen, wird nach Pfaundler's [1]) Angaben verfahren. 5′ vor Stromschluss liest man an jedem Thermometer die Temperatur ab in Intervallen, die um 1′ auseinanderliegen. Im Augenblick der letzten Ablesung wird der Strom 2′ bez. 3′ geschlossen. Nach dem Unterbrechen des Stromes wird 1′ gewartet bis die Wärme sich gleichmässig in den Flüssigkeiten vertheilt hat und dann wieder die Temperatur 5′ lang abgelesen. Bei einem der Versuche wurden folgende Ablesungen an den Thermometern gemacht:

1) Pfaundler, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. 1891.

Digitized by Google

Thermometer I	Thermometer II
1,14	2,72
1,15	2,72
1,16	2,72
1,18	2,72
1,20	2,71
Pause von $^1/_2{}'$	Stromschluss
Pause von $^2/_2{}'$	Pause von $^3/_2{}'$
5,60	7,04
5,52	6,95
5,45	6,88
5,38	6,78
5,32	6,70

Der Strom war $^4/_2{}'$ lang geschlossen. Wir können annehmen, dass während der Erwärmung durch den Strom die Temperatur in jeder Minute sich unter dem Einfluss der Umgebung um den Betrag $\delta_1 + \delta_2 / 2$ geändert hat, wenn δ_1 die Aenderung *vor* Stromschluss, δ_2 die Aenderung *nach* Stromschluss bedeutet. Die so corrigirten Temperaturanstiege sind bei

$$\text{I } 4{,}553^0, \qquad \text{II } 4{,}501^0,$$

dazu kommt noch eine Correction wegen des herausragenden Fadens. Die in Rechnung zu setzenden Temperaturanstiege sind dann

$$\text{I } 4{,}593^0, \qquad \text{II } 4{,}543^0.$$

Nach der letzten Thermometerablesung werden die Calorimeter aus dem Heizkasten genommen und sofort mit ihrem Inhalt gewogen; dann ausgeleert, getrocknet und wieder gewogen. Würde man vor dem Erwärmen wiegen, so würde man eine zu grosse Flüssigkeitsmenge in Rechnung setzen; denn durch das Erwärmen im Sandbade und Heizkasten verdampft von der Flüssigkeit; was während des eigentlichen Versuches verdampft, kann man dagegen vernachlässigen, zumal dieser Verlust auf beiden Seiten stattfindet. Nach Versuchen, die ich darüber angestellt habe, beträgt dieser Verlust bei Nitrobenzol 0,08 g. An die Wägung schliesst sich sogleich die Messung bez. Controllirung der Widerstände an. —

Digitized by Google

Prüfung der Genauigkeit der Methode.

Beide Calorimeter werden mit Terpentinöl gefüllt, das im Sandbade auf ca. 90° erwärmt wird. Setzt man die specifische Wärme des Terpentinöls in dem 1. Calorimeter gleich 1, so muss die in dem 2. Calorimeter ebenfalls gleich 1 gefunden werden. In Wirklichkeit findet man einen von 1 etwas verschiedenen Werth.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsresultate.

Menge d. Terpentinöls in Gefäss I	Menge d. Terpentinöls in Gefäss II	Temperaturanstieg I	Temperaturanstieg II	Widerstandsverhältniss	c_2, wenn $c_1 = 1$ gesetzt	Anfangstemperatur
262,28 g	264,5 g	4,593	4,543	1,0081	0,9976	90°
276,3 „	277,4 „	5,585	5,525	1,0075	1,0002	90,5
275,0 „	276,3 „	5,804	5,747	1,0075	0,9988	91
274,05 „	275,4 „	6,812	6,757	1,0075	0,9970	90
289,95 „	292,6 „	5,409	5,355	1,0071	0,9950	90,5
288,75 „	291,4 „	5,289	5,211	1,0071	0,9980	91

Mittelwerth für $c_2 = 0,9978$.

Wasserwerth von I 6,29

„ „ II 6,00.

Die Wasserwerthe setzen sich zusammen aus denjenigen der Gefässe, Rührer, Widerstände, der Messingröhrchen, welche die Widerstände festhalten, und der Thermometer, Stromstärke 3,5 Amp.

Bei	Versuch	I	war	der	Strom	2′	geschlossen
„	„	II	„	„	„	$2^1/_2$′	„
„	„	III	„	„	„	$2^1/_2$′	„
„	„	IV	„	„	„	3′	„
„	„	V	„	„	„	$2^1/_2$′	„
„	„	VI	„	„	„	$2^1/_2$′	„

Bei den folgenden Versuchen betrug die Stromstärke 3,5 bis 4,5 Amp., die Zeit, während der der Strom geschlossen war, ebenfalls 2—3′.

Digitized by Google

Die Bestimmung specifischer Wärmen von Flüssigkeiten in der Nähe von 90°.

Will man die specifische Wärme einer Flüssigkeit bei ca. 90° bestimmen, so muss man eine Vergleichsflüssigkeit haben, für welche diese Bestimmung schon gemacht ist. Ich gebrauchte zuerst Terpentinöl. Um die specifische Wärme des Terpentinöls bei 90° zu ermitteln, wurde in das eine Calorimeter Terpentinöl von Zimmertemperatur, in das andere Terpentinöl von ca. 90° eingefüllt. Das 1. Calorimeter befand sich in einem Holzkasten, das 2. in dem erwähnten Heizkasten. Die specifische Wärme des Terpentinöls bei Zimmertemperatur wurde aus den Angaben Regnault's [1]) mit Hülfe der Interpolationsformel

$$c_t = 0{,}4106 + 0{,}00092 \, . \, t$$

erhalten.

Dass diese Formel für die benutzte Terpentinölsorte, wenigstens bei Zimmertemperatur, zulässig ist, davon habe ich mich durch zwei Versuche nach der Mischungsmethode überzeugt. Ich finde $c = 0{,}428$ bei 20°. Die Formel ergiebt 0,429. —

Zusammenstellung der Versuche über die specifische Wärme des Terpentinöls bei 13,6° und 93°.

Menge des Terpentinöls in Gefäss I	Menge des Terpentinöls in Gefäss II	Temperaturanstieg I	Temperaturanstieg II	Widerstandsverhältniss	$\frac{c_2}{c_1}$
289,6 g	289,0 g	6,247	5,269	1,0011	1,1919
289,5 „	287,8 „	6,277	5,325	1,0011	1,1895
293,25 „	274,8 „	5,408	6,861	0,9969	1,1895
289,3 „	276,35 „	5,391	6,697	0,9965	1,1867
288,75 „	276,25 „	5,471	6,777	0,9965	1,1850

Die Versuche 3, 4, 5 wurden mit vertauschten Widerständen und Calorimetern vorgenommen. — Unter c_2 stehen die Werthe für die specifische Wärme bei 93°, wenn die bei 13,6° gleich 1 gesetzt wird. Nehmen wir $c_{13{,}6} = 0{,}4231$ nach Regnault, so ergeben sich für c_2 folgende Werthe:

1) Regnault, Phys. chem. Tabellen von Landolt-Börnstein 1894. p. 336.

Digitized by Google

0,5072
0,5061
0,5060
0,5044
0,5040

Mittelwerth 0,5055 bei 93°.

Die Werthe für c_2 zeigen eine beständige Abnahme, die wohl auf chemische Veränderungen des Terpentinöls beim Erhitzen zurückzuführen ist. Deshalb kam bei den übrigen Versuchen Nitrobenzol zur Anwendung, das immer constante Werthe ergab. Dass die Werthe für c_2 von einem groben Fehler frei sind, zeigen zwei Versuche, die ich mit Terpentinöl von 93° und Nitrobenzol von Zimmertemperatur anstellte. Für die specifische Wärme des letzteren finde ich

0,3468 bei 11° 0,3460 bei 13°.

Regnault[1]) gibt 0,3478 bei 12,5° an.

Versuche mit Nitrobenzol von 12° und 93°.

Menge d. Nitrobenzols in Gefäss I	Menge d. Nitrobenzols in Gefäss II	Temperaturanstieg I	Temperaturanstieg II	Widerstandsverhältniss	c_{12} nach Regnault	c_{93}
387,95 g	371,9 „	6,303	7,5094	0,9962	0,348	0,4027
380,7 „	376,85 „	5,248	6,135	0,9960	0,348	0,4029
379,7 „	376,85 „	6,317	7,356	0,9960	0,348	0,4024
380.7 „	385,75 „	6,231	7,026	1,0004	0,348	0,4006
394,86 „	387,68 „	6,359	7,180	0,9993	0,348	0,4021
394,86 „	386,92 „	6,432	7,235	0,9993	0,348	0,4033

Mittelwerth 0,4023 bei 93°.

Die Werthe stimmen bis auf den vierten sehr gut miteinander überein. Da ich aber keinen Versuchsfehler finden konnte, so glaubte ich diesen Werth bei der Berechnung des Mittelwerthes mit berücksichtigen zu müssen. Dieser Mittelwerth wurde bei allen folgenden Versuchen benutzt.

1) Regnault, Phys. chem. Tabellen von Landolt-Börnstein 1894. p. 336.

Digitized by Google

Versuche mit Nitrobenzol und Anilin, beide auf ca. 90° Anfangstemperatur erhitzt.

I Nitro-benzol	II Anilin	I Tempera-turanstieg	II Tempera-turanstieg	Wider-standsver-hältniss	c Nitro-benzol 93°	c Anilin 92,5°
388,2 g	331,9 g	6,376	5,616	0,9983	0,4023	0,5386
387,3 „	331,4 „	7,864	6,953	0,9983	0,4023	0,5361
386,8 „	330,9 „	7,886	6,940	0,9983	0,4023	0,5388

Mittelwerth 0,5378.

Nach Schiff[1]) wird die specifische Wärme des Anilins dargestellt durch die Formel

$$c_t = 0{,}4706 + 0{,}0007 \,.\, t.$$

Für $t = 92{,}5^0$ gesetzt, erhalten wir für $c = 0{,}5354$, ein Werth, der nur ca. $^1/_2$ $^0/_0$ kleiner ist, wie der von mir gefundene. —

Die folgenden Untersuchungen erstrecken sich auf solche Substanzen, die bei Zimmertemperatur fest sind, wie Naphtalin, α-Naphtylamin u. a. Die specifische Wärme solcher Substanzen im flüssigen Zustande bekommt man nach der Mischungsmethode immer in Verbindung mit der specifischen Wärme im festen Zustande und der latenten Schmelzwärme. Die Aufgabe läuft dann darauf hinaus, drei Gleichungen mit drei Unbekannten aufzustellen und zu lösen. Petterson[2]) macht mit Recht auf die Umständlichkeit der Methode aufmerksam. Störend wirkt bei derartigen Versuchen auch die lange Zeit (50 oder 90′ nach Person)[3]), die der erhitzte Körper braucht, um seine Wärme vollständig an das Calorimeterwasser abzugeben. Dadurch werden die Correctionen, die an den Temperatursteigerungen im Calorimeter anzubringen sind, übermässig gross, worunter die Genauigkeit leidet. Aus diesem Grunde stimmen wohl auch die Werthe der einzelnen Beobachter für die specifischen Wärmen derartiger Körper so schlecht überein. Alluard[4]) macht in der Beschreibung seiner Versuche über das Naphtalin besonders aufmerksam auf die

1) Schiff, Zeitschr. f. phys. Chemie **1.** p. 389.
2) Petterson, Journ. f. prakt. Chemie **24.** p. 155 u. 159. 1881.
3) Person, Ann. de chim. et de phys. **21.** 1847.
4) Alluard, Ann. de Chim. et de phys. **57.** p. 458 u. 462. 1859.

Digitized by Google

Schwierigkeit specifischer Wärmebestimmungen von solchen Substanzen, welche schlechte Wärmeleiter sind. Die Versuchsanordnung, die ich vorher beschrieben habe, gestattet die specifische Wärme von solchen Substanzen, die erst über Zimmertemperatur flüssig werden, schnell und hinreichend genau zu bestimmen. Ausserdem hat sie noch den Vortheil, dass man die Wärmecapacität für ein kleines Temperaturintervall bekommt. Durch die Wahl passender Flüssigkeiten für den Heizkasten wird man auch im Stande sein, die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur verfolgen zu können.

Naphtalin. Vergleichsflüssigkeit Nitrobenzol. Beide auf ca. 90 erwärmt.

I Menge d. Naphtalins	II Menge d. Nitrobenzols	I Temperatursteigerung	II Temperatursteigerung	Widerstandsverhältniss	*c* Naphtalin	*c* Nitrobenzol
341,5	391,98	8,395	7,822	0,9978	0,4271	0,4023
340,6	391,48	6,656	6,161	0,9978	0,4253	0,4023
319,5	396,6	7,507	6,457	0,9974	0,4288	0,4023
320,0	397,2	7,498	6,446	0,9974	0,4284	0,4023
318,7	394,7	7,396	6,344	0,9974	0,4266	0,4023

Mittelwerth für *c* (Naphtalin) = 0,4272, für 90,8—99,2°
oder bei 94,5°.

Alluard[1]) findet für die specifische Wärme des flüssigen Naphtalins

0,418 zwischen 87 und 127°
0,4174 „ 99 „ 127°.

Er bemerkt, dass er den Versuchen, die sich auf das Intervall 99—127° beziehen, mehr Vertrauen schenke.

Pickering[2]) gibt an 0,4824 für 80—99°.
Batelli[3]) „ „ 0,409 „ 90—95°.

Der Werth, den Alluard angibt, kommt meinem noch am nächsten.

1) Alluard. Ann. de chim. et de phys. 1859.
2) Pickering, Phys. chem. Tabellen von Landolt-Börnstein, p. 336 u. 330.
3) Batelli, Phys. chem. Tabellen von Landolt-Börnstein, p. 336 u. 330.

Digitized by Google

α-Naphtylamin.

I Menge d. Naphtylamins	II Menge d. Nitrobenzols	I Temperatursteigerung	II Temperatursteigerung	Widerstandsverhältniss	c Naphtylamin	c Nitrobenzols
349,7	383,4	6,042	6,495	0,9982	0,4772	0,4023
349,1	382,6	6,128	6,551	0,9982	0,4743	0,4023
356,0	373,0	7,328	8,224	1,0009	0,4740	0,4023
356,8	373,4	5,942	6,721	1,0009	0,4772	0,4023
355,0	372,3	5,971	6,712	1,0009	0,4751	0,4023

Mittelwerth 0,4756 für 91,1—97,3° oder bei 94,2°.

Nitronaphtalin.

I Menge d. Nitronaphtalins	II Menge d. Nitrobenzols	I Temperatursteigerung	II Temperatursteigerung	Widerstandsverhältniss	c Nitronaphtalin	c Nitrobenzol
402,1	384,6	6,375	6,488	1,0022	0,3903	0,4023
401,1	384,0	7,875	8,005	1,0022	0,3902	0,4023
397,78	400,9	6,431	6,184	0,9978	0,3909	0,4023
396,98	400,4	8,053	7,691	0,9978	0,3883	0,4023
396,48	399,6	6,373	6,118	0,9978	0,3902	0,4023

Mittelwerth 0,390 für 90,9—97,7° oder bei 94,3°.

Phenol.

I Menge des Phenols	II Menge d. Nitrobenzols	I Temperatursteigerung	II Temperatursteigerung	Widerstandsverhältniss	c Phenol	c Nitrobenzol
345,7	403,6	6,441	7,606	0,9974	0,5603	0,4023
345,2	403,2	6,245	7,404	0,9974	0,5629	0,4023
344,7	402,8	6,221	7,335	0,9974	0,5599	0,4023
346,1	395,4	6,117	7,452	0,9973	0,5625	0,4023
345,4	394,9	6,085	7,377	0,9973	0,5592	0,4023

Mittelwerth 0,561 für 90,7—97° oder bei 93,9°.

Paratoluidin.

I Menge d. Paratoluidins	II Menge d. Nitrobenzols	I Temperatursteigerung	II Temperatursteigerung	Widerstandsverhältniss	c Paratoluidin	c Nitrobenzol
315,1	399,4	7,282	7,589	0,9979	0,5344	0,4023
314,2	398,8	5,875	6,115	0,9979	0,5344	0,4023
310,0	395,5	5,900	6,145	1,0022	0,5332	0,4023
309,5	395,0	5,817	6,05	1,0022	0,5326	0,4023
309,0	394,3	5,873	6,115	1,0022	0,5332	0,4023

Mittelwerth 0,5335 für 91—97,2 oder bei 94,1°.

Digitized by Google

Auf den freundlichen Rath von Hrn. Privatdocent Dr. Finger wurde das von Merck in Darmstadt bezogene Präparat in heissem Ligroïn gelöst und dann auskrystallisiren lassen. Auf diese Weise gelang es wasserfreie Krystalle zu erhalten.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Substanz	Spec. Wärme	Temperatur	Molecularwärme
Terpentinöl	0,5055	93°	—
Nitrobenzol	0,4023	93	49,48
Anilin	0,5378	92,5	50,03
Benzol [1]	0,4814 [3]	94	37,55
Naphtalin	0,4272	94,5	54,68
α-Naphtylamin	0,4756	94,2	68,01
Nitranaphtalin	0,3900	94,3	67,47
Paratoluidin	0,5335	94,1	57,05
Phenol	0,5610	93,9	52,73
Orthotoluidin [2]	0,5364	94,0	57,40

Für Nitronaphtalin, α-Naphtylamin, Paratoluidin liegen Messungen von Batelli [4]) vor. Dieselben beziehen sich jedoch auf Temperaturen, die dem Schmelzpunkt der betreffenden Substanzen, wo starke Aenderungen der specifischen Wärme zu erwarten sind, nahe liegen. Eine Extrapolation für die Temperatur 94° hielt ich deshalb für unstatthaft. Für Paratoluidin gibt Batelli Werthe an, die bedeutend grösser sind, wie der von mir gefundene.

c-Paratoluidin 40—45° 0,598
55—60° 0,638.

Die erhaltenen Resultate lassen einige Gesetzmässigkeiten erkennen. Vergleichen wir die specifische Wärme des Benzols, Nitrobenzols, Anilins, so findet man, dass durch Einführung der Nitrogruppe an Stelle von H die specifische Wärme erniedrigt wird, durch Einführung der Amidogruppe dagegen erhöht. Naphtalin und seine Derivate verhalten sich ebenso. Nitronaphtalin hat eine geringere specifische Wärme als das

1) Benzol siedet zwar bei 80°, aber durch passenden Druck kann man es bis 94° flüssig halten, sodass also die Angabe des Werthes 0,4814 für 94° einen Sinn hat.

2) Schiff, Zeitschr. f. phys. Chemie 1. p. 389.

3) Schiff, Zeitschr. f. phys. Chemie 1. p. 389.

4) Landolt-Börnstein, Tabellen. p. 330.

Digitized by Google

Naphtalin, Naphtylamin eine höhere. Die Unterschiede in den Molecularwärmen von

1. Benzol-Nitrobenzol,
2. Benzol-Amidobenzol

einerseits und

3. Naphtalin-Nitronaphtalin,
4. Naphtalin-Naphtylamin

sind ungefähr gleich gross:

1. 11,93 }
2. 12,48 }
3. 12,70 }
4. 13,33 }

Paratoluidin besitzt fast dieselbe Molecularwärme wie Orthotoluidin — ein Beweis für den von Reis [1]) aufgestellten Satz, dass isomere Körper von ähnlicher Zusammensetzung die gleiche Molecularwärme haben. —

Giessen, Phys. Institut, April 1895.

1) Reis, Wied. Ann. **10.** 1880; **13.** 1881.

Digitized by Google

12. *Einige Bemerkungen über Röntgen-Strahlen;* *von Otto Müller.*

1. Bei einem Versuch, Beugungserscheinungen mit Röntgen-Strahlen hervorzurufen, stiess ich auf folgende eigenthümliche Erscheinung. Ich hatte ungefähr 1 m von der Röhre den Spalt eines Spectralapparates aufgestellt, ungefähr 20 cm dahinter ein feinmaschiges Drahtnetz angebracht und etwa 10 cm hinter dem Drahtnetz stand die photographische Platte, in schwarzes Papier eingewickelt. Die Röhre war nach König's Verfahren mit Teslaströmen betrieben und mit zwei hohlspiegelförmigen Electroden versehen, welche die Kathodenstrahlen auf ein Platinblech concentrirten, und so dort eine sehr kleine Strahlenquelle für X-Strahlen erzeugten. Man erhält auf diese Weise bekanntlich sehr scharfe Photographien. Ich beleuchtete zunächst das Platinblech und stellte Drahtnetz und Spalt so ein, dass ich etwa zwei oder drei Beugungsstreifen auf jeder Seite des Spaltes sah. Dann wurde an die Stelle des Auges die Platte gebracht und photographirt. Ich erhielt auf der Platte von Beugungsstreifen keine Spur, dagegen war im Schatten der Messingbacken, welche den Spalt bildeten, deutlich das Drahtnetz sichtbar. Die Backen waren etwa 8 mm dick, es war also selbst bei der ziemlich langen Expositionsdauer von 20 Minuten nicht zu vermuthen, dass sie so viel Strahlen durchgelassen hätten, um den Schatten des Drahtnetzes auf der Platte erscheinen zu lassen, zumal dieses selbst aus Messingdrähten bestand.

Um die Sache näher zu prüfen, setzte ich nun das Drahtnetz unmittelbar vor die Platte und stellte etwa 20 cm davor einen 5 cm langen und 3 cm dicken massiven Messingcylinder so auf, dass seine Axe in die Strahlenrichtung fiel. Ich erhielt einen etwas verwaschenen Halbschatten des Messingcylinders ohne Kernschatten und in demselben sehr scharf und deutlich durch die ganze Kreisfläche hindurch sichtbar das Drahtnetz.

Digitized by Google

Es war dies um so auffallender, als bekanntlich bei der König'schen Anordnung selbst einige Centimeter vor der Platte befindliche schattenwerfende Gegenstände noch sehr scharf und deutlich abgebildet werden. Man erhält, wenn die Entfernung zwischen Platte und Gegenstand ungefähr 1 cm beträgt, noch die kleinsten Unebenheiten der Contour scharf ausgeprägt, feine Schraubengewinde, die Riefelungen der Schraubenkopfränder (z. B. bei Zirkelansätzen), Nadelspitzen von Zirkeln und noch kleinere Unebenheiten sind im Negativ deutlich sichtbar. So erschien z. B. auch ein Aluminiumfederhalter, auf welchem das Wort „Mannesmannrohr" eingeprägt war, und der so gestellt war, dass die Strahlen die Buchstaben tangirten, an dieser Stelle sehr deutlich uneben, man sah jede Vertiefung der Prägung, obwohl diese nur einige Zehntel Millimeter tief ist. Ich glaubte also, die Ausbreitung der Strahlen ginge zwar an der Stelle des Platinblechs, welche von den Kathodenstrahlen getroffen wurde, und welche in meinem Falle nur 2—3 mm im Durchmesser hatte, nach allen Seiten gleichmässig aus, sie pflanzten sich aber im übrigen geradlinig fort, ohne wesentlich diffus zu verlaufen. Dass man mit dem älteren Verfahren, bei welchem eine Hittorf'sche Röhre einfach mit dem Funkeninductor getrieben wurde, sodass ein mehrere Centimeter im Durchmesser haltender Kreis, der Kathode gegenüber, als Strahlenquelle anzusehen war, keine scharfen Schatten erhält, ergiebt sich ja von selbst. Eine grosse leuchtende Fläche kann schon der Halbschatten wegen keine scharfen Schatten geben. Um so auffallender war mir die beobachtete Erscheinung. Es gab nur zwei Möglichkeiten, entweder die Strahlen liefen doch stärker diffus in der Luft, als es die Schärfe der Bilder vermuthen lässt, oder es waren durch den Messingcylinder die Strahlen aus ihrer geradlinigen Bahn abgelenkt. Da das Letztere nicht nur niemals bis jetzt beobachtet worden ist, sondern sogar das Gegentheil erwiesen zu sein scheint, dass nämlich die Röntgen-Strahlen nicht einmal durch Magnete abgelenkt werden, so blieb nur die diffuse Ausbreitung übrig.

Ich stellte deshalb den Messingcylinder dicht vor das Drahtnetz und dicht hinter dieses die Platte, und erhielt einen scharf abgegrenzten Schatten des ersteren, ohne eine Spur

Digitized by Google

vom Drahtnetz in demselben sehen zu können. Nur der der Röhre zugekehrte Rand des Cylinders hatte einen schwächeren Halbschatten geworfen, in welchem das Drahtnetz sichtbar war.

Die Erscheinung ist offenbar darauf zurückzuführen, dass die X-Strahlen diffus verlaufen, dass man also sozusagen um den Messingcylinder herum photographirt. Auch die Stativtheile, welche Drahtnetz oder Messingcylinder halten, zeigen in ihrem Schatten das Drahtnetz, wenn sie weiter von der Platte entfernt sind. Schliesst man die Platte in eine Cassette ein und legt auf deren Deckel cylindrische Gegenstände (wie bei Photographien eines Reisszeuges u. dgl.), so bemerkt man öfters, namentlich wenn die Platten verstärkt werden, in der Mitte des Cylinders eine schwächere Wirkung als am Rande. Die Copie sieht dann aus, als wäre der Gegenstand schwach durchscheinend, sodass man einen von der Mitte nach den Rändern verlaufenden Schatten erhält. Es sind also auch hier diffuse Strahlen um den Körper herumgegangen. Man erhält diese Wirkung erst bei längerer Exposition und auch dann ist sie noch recht schwach, ein Zeichen, dass nur eine kleiner Theil der Strahlen diffus um den Körper herumgeht. Am auffallendsten fand ich dies, als ich den Messingcylinder sehr nahe an die Röntgen-Lampe heransetzte, sodass sein Schatten grösser war, als das Drahtnetz und die photographische Platte. Die Platte war stark verschleiert, aber dieser Schleier war nicht gleichmässig, sondern zeigte deutlich, obwohl schwach, die Maschen des Netzes. Es war also der grösste Theil der Strahlen aufgehalten worden und nur ein kleiner Theil diffus verlaufen. Messungen anzustellen ist mir noch nicht gelungen.

Der ganze Vorgang erinnert an eine Bemerkung Lenard's[1]) dass nämlich bei den von ihm ausserhalb der Vacuumröhre beobachteten Strahlen, welche doch zweifellos auch X-Strahlen enthielten, wenn sie nicht direct die X-Strahlen waren, jedes einzelne Molecül als Hinderniss auftrete. Allerdings scheint diese Trübung bei Lenard grösser zu sein, als bei den oben beschriebenen Versuchen. Lenard fährt nach dieser Bemerkung fort: „werden die Gasmolecüle durch grobe suspendirte

1) Lenard, Wied. Ann. **51.** p. 267. 1894.

Digitized by Google

Theilchen ersetzt, die Kathodenstrahlen durch Licht, so gelangt man zu gleichen Erscheinungen". Dies gilt auch für meine Versuche. Stellt man nämlich zwischen eine Argandlampe oder eine andere Lichtquelle und einen Schirm einen schattenwerfenden Körper und bringt ein Drahtnetz dicht vor den Schirm, sodass sein Schatten vom Schatten des zwischen Lampe und Schirm gestellten Körpers durchschnitten wird, so erhält man auf der Stelle den Schatten des Drahtnetzes in dem durchschneidenden Schatten, wenn man in den Strahlenweg Lykopodium pulvert. Der zwischen Lampe und Schirm gestellte Körper spielt hier also die Rolle des Messingcylinders, das Lykopodium die der Luftmolecüle. Dieser einfache Versuch, den ich Hrn. Regierungsrath Weinhold verdanke, illustrirt also die Verhältnisse auf das Beste. Es genügen die geringsten Trübungen des Mediums (z. B. auch Tabakrauch), um die Wirkung hervorzurufen. Dabei wird der Schatten, welcher das Drahtnetz durchsetzt, merklich heller.

2. Es ist mehrfach die Vermuthung ausgesprochen worden, die Röntgen-Strahlen seien sehr kurzwelliges ultraviolettes Licht. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass dieser Annahme die geringe Durchlässigkeit der Luft für ultraviolettes Licht zu widersprechen scheint. Nach der Untersuchungen von Cornu, Hartley und Schumann ist zu schliessen, das Licht von kleinerer Wellenlänge als 150 $\mu\mu$ selbst äusserst dünne Luftschichten nicht mehr zu durchdringen vermag. Eine Luftschicht von 1 m Dicke absorbirt alles Licht unter 184,2 $\mu\mu$. Da nun die Luft, soweit bis jetzt bekannt ist, einer der allerdurchlässigsten Körper für X-Strahlen ist, so müssen diese sich vom ultravioletten Lichte unterscheiden, da sie in einer so wichtigen Eigenschaft, wie es die Absorption ist, nicht übereinstimmen. So viel mir bekannt ist, stützt sich die Vermuthung, dass die Röntgen-Strahlen ultraviolettes Licht seien, nur auf Dispersionstheorien, denn die Wellenlänge selbst ist kaum schon mit genügender Sicherheit bestimmt. Diese Theorien allein scheinen mir aber einen solchen Schluss gegenüber der angeführten Discrepanz nicht rechtfertigen zu können.

Chemnitz, Lab. d. techn. Staatslehranst., im Mai 1896.

Digitized by Google

13. *Werthe der erdmagnetischen Elemente zu Potsdam für das Jahr 1895; von M. Eschenhagen.*

Die photographischen Registrirungen der Schwankungen des Erdmagnetismus geschehen im magnetischen Observatorium zu Potsdam ununterbrochen seit dem Beginn des Jahres 1890. Die erhaltenen Curven werden möglichst schnell bearbeitet und an der Hand von dreimal monatlich erfolgenden absoluten Messungen der Declination, Inclination und Horizontalintensität in absolutes Maass (electrische Einheiten) verwandelt, sodass nach Ablauf von 1—2 Monaten correcte absolute Werthe für jede Stunde gegeben werden können. Näherungswerthe können aber jederzeit mitgetheilt werden.

Da in Deutschland zur Zeit kein zweites Observatorium existirt, welches diese Beobachtungen im gleichen Umfange ausführt, so ist es vielleicht von Interesse, wenn die Mittelwerthe der magnetischen Elemente, welche in Potsdam unter Benutzung sämmtlicher stündlichen Werthe des ganzen Jahres erhalten worden sind, in der wichtigsten physikalischen Zeitschrift alljährlich mitgetheilt werden, desgleichen etwaige besondere Vorkommnisse, wie grössere magnetische Störungen, die geeignet sind, alle mit Instrumenten, die vom Erdmagnetismus abhängig sind, erhaltenen Messungen unbrauchbar zu machen; auf Wunsch werden auch Anfragen über specielle Fälle gern beantwortet.

Von einigen Observatorien, z. B. dem zu Paris, werden auch alljährlich Werthe veröffentlicht, die für Januar 1. gelten, und welche aus den stündlichen Ordinaten der vom 31. December mittags bis 1. Januar mittags registrirten Curven entnommen sind; es ist klar, dass dieselben nicht mit den hier gegebenen, aus 365 × 24 Einzelwerthen abgeleiteten Jahresmitteln zu vergleichen sind und daher auch nicht mit gleicher Sicherheit zur Ableitung der Säcularvariation benutzt werden können. Da von den zurückliegenden Jahren einige wegen des Wechsels der Instrumente noch nicht endgültig bearbeitet sind, beginnen

Digitized by Google

wir mit dem Jahre 1895 und werden die Mittheilung alljährlich wiederholen. Es ist noch die Bemerkung hinzuzufügen, dass die mitgetheilten Werthe sich hier wie anderwärts nur auf bestimmte Instrumente beziehen können, bei einem Wechsel derselben würden die nöthigen, sehr kleinen Correctionen mitgetheilt werden. Es ist für Declination und Horizontalintensität ein magnetischer Theodolit in Gebrauch, der von J. Wanschaff-Berlin nach meinen Angaben unter Anlehnung an ein Wild'sches Instrument gefertigt ist. Zur Messung der Inclination dient ein Bamberg'sches Nadelinclinatorium.

Werthe für 1895 (Jahresmittel).

		Säcularänderung geg. 1894:
Declination	10° 19,9′	− 5,5′
Horizontalintensität	0,18720 C. S. S.	+ 0,00026
Verticalintensität	0,43392 C. S. S.	Jährliche Abnahme der Inclin. etwa 1—2′
Inclination	66° 39,8′	
Totalintensität	0,47258	

Grössere magnetische Störungen fanden statt: 1895 Jan. 18., 19.; Febr. 8., 9., 10., 15., 16.; März 8., 9., 13., 14.; April 11., 12., 23.; Mai 10., 29.; Aug. 10.; Sept. 30.; Oct. 12., 13., 14., 17.; Nov. 9., 10., 11., 12., 24.

Mit Hülfe der von Potsdam mitgetheilten Werthe würde für jeden anderen Ort Deutschlands bis zu einem gewissen Grade von Genauigkeit die betreffende Componente des Erdmagnetismus berechnet werden können, wenn man den Betrag der Differenz dieses Ortes gegen Potsdam ermittelt hat. Nach einer Durchführung der geplanten magnetischen Landesvermessung wird es möglich sein, diese Differenz als Function von Länge und Breite mit etwas grösserer Genauigkeit als bisher zu ermitteln.

Potsdam, 15. Mai 1896.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Beilage zu den
Annalen der Physik und Chemie,
1896, Nr. 8.

Ueber Berührungselectricität; von W. Nernst.

(Referat für die 68. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Frankfurt a. M., Section Physik.)

Viele Erfahrungen weisen darauf hin, dass sich im allgemeinen beim Contact zweier homogener Substanzen, die irgend eine (z. B. durch chemische Zusammensetzung, Concentration, Temperatur, Druck oder dergleichen bedingte) Verschiedenheit aufweisen, eine *Potentialdifferenz* ausbildet und erhält. Die Erforschung dieser Potentialdifferenz, und zwar A. *ihre experimentelle Messung*, B. *ihre theoretische Erklärung und Berechnung* (Klarlegung der Natur der Kräfte, welche die Scheidung der Electricitäten bedingen) bildet das Problem der Berührungselectricität, dessen gegenwärtiger Stand wohl am besten erläutert wird durch C., *kritische Besprechung und Vergleichung der nach A. und B. erhaltenen Ergebnisse.*

A. **Messung der Berührungselectricität.**

Die erwähnten Potentialdifferenzen bewirken die galvanische Stromerzeugung; aber es ist nicht möglich, aus der im geschlossenen Stromkreis auftretenden electromotorischen Kraft jene Grössen zu berechnen, weil in jedem Stromkreis mindestens drei Berührungsstellen vorhanden sind, und offenbar vorhanden sein müssen, damit im Kreise die Möglichkeit für eine Stromrichtung gegeben ist. Um einzelne Contactpotentiale zu messen, sind folgende Methoden benutzt worden:

a) *Methode von Volta:* directe electrometrische Messung der geschiedenen und condensatorisch auf hohes Potential transformirten Electricitätsmengen (1). Bekanntlich setzt die Methode voraus, dass die betreffenden beiden Leiter gegen Luft keine Potentialdifferenz zeigen, eine mehr als unwahrscheinliche Annahme. In der That hält wohl gegenwärtig

Digitized by Google

kaum jemand die ursprüngliche Deutung aufrecht, die Volta seinen Fundamentalversuchen gab (2).

. b) *Methode von Edlund*, der den Peltiereffect Q zwischen zwei Metallen der electrischen Arbeit gleichsetzte (3); daraus resultirt $Q = E$ (E = Potentialdifferenz). Diese Methode macht die Annahme, dass der Uebertritt des Stromes von einem Metall in ein anderes vergleichbar einem Vorgang ist, wie z. B. der Compression eines idealen Gases, woselbst die aufgewandte Compressionsarbeit als Compressionswärme wieder erscheint. Diese Annahme ist zunächst *rein willkürlich*; als *unstatthaft* wird sie dadurch erwiesen, dass die theoretisch und experimentell wohlbegründete W. Thomson'sche Gleichung der Thermoelectricität

$$Q = T \frac{dE}{dT}$$

für $Q = E$ das Resultat gibt, dass Q der absoluten Temperatur proportional sein muss, was im völligen Gegensatz zu den Ergebnissen des Versuchs sich befindet.

c) *Methode von Helmholtz*, die auf der Erscheinung der Electrocapillarität beruht, also nur verwendbar ist für den Contact zwischen einem flüssigen, leicht polarisirbaren Metall und einem Electrolyt. Aus der Potentialtheorie folgt, dass mit dem Phänomen der Berührungselectricität das Auftreten einer electrostatischen Doppelschicht nothwendig verbunden ist (4). Andererseits muss eine solche Doppelschicht vermöge ihrer electrostatischen Wirkung die Capillarspannung stets verkleinern, und *Helmholtz erklärt daher das Maximum, das die Capillarconstante des polarisirten Quecksilbers zeigt, als den Punkt, wo Metall und Electrolyt keine Doppelschicht und demgemäss keine Potentialdifferenz besitzen* (5).

Combinirt man also eine sehr grosse Quecksilberoberfläche mit einer sehr kleinen und polarisirt die so gebildete, mit einem beliebigen Electrolyt beschickte Zelle, so ist beim Maximum der Oberflächenspannung der kleinen Electrode die polarisirende Kraft gleich der natürlichen Potentialdifferenz (Contactpotential) zwischen Quecksilber und dem Electrolyten, da ja die grosse Electrode nicht merklich polarisirt ist. Es fanden neuerdings auf diesem Wege Rothmund und später G. Meyer (6)

Digitized by Google

←	I	II
Hg H_2SO_4	0,926	0,924
Hg HCl	0,560	0,560
Hg KCl	0,560	0,560
Hg CNSK	0,534	0,532
Hg KJ	0,437	0,438
Hg Na_2S	— 0,030	— 0,001

Der Pfeil zeigt an, in welcher Richtung ein von jener Potentialdifferenz gelieferter Strom fliessen würde; die Uebereinstimmung zwischen den von zwei verschiedenen Beobachtern gewonnenen Zahlen (Volt) I und II zeigt, *dass die Bestimmung hinreichend exact auszuführen ist.*

Combinirt man aus jenen Lösungen paarweise ein Element, z. B.

$$\mathrm{Hg} \mid H_2SO_4 \; HCl \mid \mathrm{Hg}$$

(natürlich mit Anwendung von Lösungen der gleichen Concentration wie bei obigen Versuchen), so kann eine Differenz zwischen der electromotorischen Kraft dieser Zelle E und der Grösse $c_1 - c_2$, wenn c_1 und c_2 die Potentialdifferenzen zwischen Quecksilber und Electrolyt bedeuten, *nur als das Contactpotential zwischen den beiden Lösungen gedeutet werden.* Es berechnen sich so aus den ebenfalls von Rothmund und Meyer in guter Uebereinstimmung gefundenen Werthen von E folgende unter ber. 1 verzeichnete Contactpotentiale:

→	ber. 1	ber. 2
HCl H_2SO_4	0,025	0,010
KCl HCl	0,022	0,028
KCl CNSK	0,161	0,000
KCl KJ	0,247	0,000
KCl Na_2S	0,419	0,000

d) Eine Abänderung der Methode c beruht auf der Anwendung *tropfender Quecksilberelectroden* (7). Dürfte man die (polarisirbare) Quecksilberelectrode als einen *völlig isolirenden* Condensator auffassen, so würde bei starker Vergrösserung der vom Electrolyt bespülten Quecksilberoberfläche alsbald die Ladung der Electrode und somit die Potentialdifferenz zwischen Electrolyt und Metall verschwinden; und so schloss denn Helmholtz: „dass, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Electrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Electrolyt kein verschiedenes Potential haben können.“

Digitized by Google

Allein in Wirklichkeit verhält sich die Quecksilberoberfläche nicht wie ein isolirender Condensator (8) (thäte er das, so würde sich ja eine „natürliche Potentialdifferenz" gar nicht ausbilden können) und demgemäss findet die Entladung der Tropfelectrode bisweilen gar nicht und oft nur mangelhaft statt. So lange man kein Mittel besitzt, um zu entscheiden, inwieweit die Electrode sich entladen hat, ist diese Methode sehr bedenklich; trotz der grossen Sorgfalt, die ein so hervorragender Experimentator wie Paschen (9) der Tropfelectrode hat angedeihen lassen, sind die mit ihr erhaltenen Zahlen so widerspruchsvoll, dass auf sie kaum Werth zu legen ist. Die freiwillige Depolarisation, welche die Tropfelectrode unbrauchbar macht, äussert sich bei der Methode c in der Existenz des *Reststromes*; letzterer bringt principiell weiter keine Störung, als dass die polarisirende Kraft um die Correctionsgrösse Stromstärke mal Widerstand zu verkleinern ist, um diejenige zu erhalten, die ohne jene freiwillige Depolarisation die Polarisation bis zum Maximum hervorrufen würde.

B. Theoretische Berechnung von Contactpotentialen.

Das allgemeine Princip, durch welches man zu einer solchen Berechnung gelangt ist, lässt sich folgendermaassen charakterisiren. Bekannt seien die Gesetze eines beliebigen Phänomens, das wir auf eine Ortsveränderung von (*electrisch neutralen*) *Molecülen* zurückführen; wir wollen im Folgenden dies Phänomen kurz als „*Molecularphänomen*" bezeichnen. Wenn wir nun die gleichen Gesetze auf das entsprechende Phänomen anwenden, bei dem *Ionen* eine Ortsveränderung erfahren (wobei wir den von Arrhenius geschaffenen Begriff der freien Ionen und seine Methoden zur Bestimmung ihrer Menge hinzuzuziehen haben), so führt die Uebertragung der Gesetze des Molecularphänomens auf das entsprechende Ionenphänomen im allgemeinen zu *einer Trennung der positiven von den negativen Ionen, d. h. zu einer Scheidung von Electricität und dementsprechender Ausbildung einer Potentialdifferenz.* Wegen der ungeheuer grossen electrostatischen Capacität der Ionen kann diese Trennung nur in unwägbaren Mengen geschehen, weil die electrostatischen Kräfte alsbald der weiteren Trennung ein

Digitized by Google

Ende bereiten, und die Grösse der letzteren gibt das Contactpotential.

Im Folgenden soll für die bisher untersuchten Fälle das Molecularphänomen und daran anschliessend das entsprechende Ionenphänomen, das zur Berechnung des Contactpotentials führt, kurz erläutert werden.

1. *Potentialdifferenz zwischen einer verdünnten und einer concentrirteren Lösung des gleichen Electrolytes.* Molecularphänomen: Diffusion von Nichtelectrolyten. Es ist die Stoffmenge dS, die in der Zeit dz durch den Querschnitt q eines Diffusionscylinders in der Richtung der X-Axe wandert.

$$dS = -Wq\frac{dp}{dx}dz, \tag{1}$$

worin W die Beweglichkeit der Molecüle des gelösten Stoffes (= reciproker Werth der Reibung) und p seinen osmotischen Druck bezeichnet. — Ionenphänomen: Diffusion eines Elektrolytes. Beide Ionen müssen gleich schnell diffundiren, weil sonst ungeheure Anhäufungen von Electricität stattfänden. Gleichung 1 gibt aber, auf jedes einzelne Ion angewandt, verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit, es muss ein Potentialgefälle dP/dx regulirend hinzutreten. Die Bedingung gleicher Diffusionsgeschwindigkeiten liefert

$$U\left(\frac{dp}{dx} + c\frac{dP}{dx}\right) = V\left(\frac{dp}{dx} - c\frac{dP}{dx}\right), \tag{2}$$

worin U und V die Ionenbeweglichkeiten von Anion und Kation, c ihre gemeinschaftliche Concentration bedeuten. Daraus ist der Werth des Potentialgefälles zu berechnen; durch Gleichung 2 scheint zum ersten Mal das Problem der Berührungselectricität in einem speciellen Fall gelöst zu sein (10).

Die Verallgemeinerung obiger Gleichungen (Molekularphänomen: Diffusion von Gemischen von Nichtelektrolyten, Ionenphänomen: Diffusion von Salzgemischen) liefert die allgemeine Theorie der Potentialdifferenz zwischen beliebigen, jedoch nicht zu concentrirten Lösungen (11); bei der Untersuchung stark concentrirter Lösungen würde die Aenderung des Mediums (Auftreten specifischer Cohäsionskräfte, dielektrische Anziehung der Ionen seitens des Mediums u. dergl.) zu berücksichtigen sein.

Digitized by Google

In den Flüssigkeitsketten kommen die Contactpotentiale zwischen Lösungen zur Wirkung; die bisherigen Untersuchungen bestätigen ausnahmslos die obigen Gleichungen (12).

2. *Potentialdifferenz zwischen Stellen verschiedener Temperatur einer Lösung.* Hier ist anzunehmen, dass auf den gelösten Stoff ausser den osmotischen Kräften solche specifischer Natur wirken, die dadurch bedingt sind, dass längs des Temperaturgefälles die Natur des Mediums sich ändert. Molecularphänomen: Phänomen von Soret für Nichtelectrolyte, das bekanntlich in der Wanderung des gelösten Stoffes längs des Temperaturgefälles und in einer dadurch bedingten theilweisen Entmischung einer Lösung besteht. Ionenphänomen: Das gleiche Phänomen für Electrolyte. Es folgt leicht als Bedingung dafür, dass gleichviel positive wie negative Ionen längs des Temperaturgefälles wandern, die Gleichung

$$(3)\quad U\left(\frac{dp}{dx} + c\frac{dP}{dx} + ck'\frac{dT}{dx}\right) = V\left(\frac{dp}{dx} - c\frac{dP}{dx} + ck''\frac{dT}{dx}\right),$$

worin T die variable Temperatur bedeutet und k' und k'' die Kräfte angeben, welche die Ionen ausser den osmotischen Kräften längs des Temperaturgefälles treiben. Die Theorie, die van't Hoff (13) für das Phänomen von Soret gegeben hat, setzt $k' = k'' = 0$, was aber der Wirklichkeit nicht immer entsprechen dürfte. — Selbstverständlich ist Gleichung 3 ohne weiteres der Verallgemeinerung für den Fall beliebig vieler gelöster Stoffe fähig.

3. *Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln.* Zwischen zwei Phasen, z. B. zwischen Wasser und Benzol, vertheilt sich jede Molecülgattung in constantem Concentrationsverhältniss — Molecularphänomen (sog. Vertheilungssatz). Bei der Vertheilung eines Electrolytes zwischen zwei Lösungsmitteln (Ionenphänomen) ist der gleiche Satz auf jedes einzelne Ion anzuwenden; ein Unterschied der Vertheilungscoefficienten des positiven und negativen Ions muss eine Trennung beider, d. h. das Auftreten einer Potentialdifferenz bewirken. Experimentaluntersuchungen fehlen (14).

4. *Potentialdifferenz zwischen Metall und verdünnter Lösung.*

Digitized by Google

Ein Stoff in Berührung mit einem Lösungsmittel gibt von seinen Molecülen an letzteres ab — gewöhnliche Auflösung (Molecularphänomen). Metallisch leitende Substanzen gehen unter geeigneten Umständen (chemische oder electrolytische Auflösung) als Ionen in Lösung — Ionenphänomen. Die Abgabe einer minimalen Quantität von Ionen seitens der Electrode an die Lösung oder umgekehrt, bewirkt, das letztere positiv oder negativ gegen das Metall sich lädt. Die Potentialdifferenz berechnet sich (15) leicht zu

$$(4) \qquad \varepsilon = \frac{RT}{n} \log. \text{nat.} \frac{P}{p} = \frac{RT}{n} \log. \text{nat.} \frac{C}{c};$$

worin n die Werthigkeit der betreffenden Ionen, R die Gasconstante, T die absolute Temperatur, p bez. c der osmotische Druck bez. die Concentration der Ionen, P bez. C diejenigen Werthe dieser Grössen bedeuten, bei denen keine Potentialdifferenz besteht. P heisst electrolytische Lösungstension; C entspricht der Concentration des electromotorischen Gleichgewichts. Voraussetzung für die Gültigkeit vorstehender Gleichung ist, dass, wenn das Metall als stromliefernde Electrode dient, die Ionengattung, auf die sich c bezieht, quantitativ nach dem Faraday'schen Gesetz sich auflöst bez. niederschlägt. Die Gleichung ist demgemäss nicht anwendbar z. B. auf Platinelectroden und die Ionen dieses Metalls; hier erfolgt der Uebertritt der Electricität nicht durch Platinionen, sondern durch Absorption bez. Abgabe der occludirten Gase. Prüfungen der Gleichung 4 sind ausserordentlich zahlreich (16) und sie kann daher wohl als sicher feststehend gelten.

Fungirt die betreffende Substanz, die als Ion von der Electrode abgegeben wird, nicht im reinen Zustande als Electrode (wie z. B. eine Zinkelectrode), sondern als verdünnte Lösung (z. B. verdünntes Zinkamalgam), so ist die Lösungstension P der Concentration proportional, und in allen Fällen (bei beliebiger Concentration) ist sie dem Dampfdruck der betreffenden Substanz proportional. Es gilt auch der Satz (wie für die gewöhnliche Lösungstension): Die relative Erniedrigung der electrolytischen Lösungstension ist gleich der Zahl der gelösten Molecüle dividirt durch die Zahl der Molecüle des Lösungsmittels. Auch auf Gase, welche nach dem Faraday'schen

Digitized by Google

Gesetz von der Electrode aufgenommen oder abgegeben werden, ist obige Formel anwendbar (17); P ist darin ihrem jeweiligen Sättigungsdruck proportional. (Molecularphänomen: Gasabsorption; Ionenphänomen: electrolytische Gasabsorption).

Der Fall, dass eine Electrode gleichzeitig *mehrere* Ionen abgiebt, ist bisher nur einmal, nämlich auf Veranlassung Ostwald's, von Tower (18) untersucht worden. Hier gehen die Ionen (Mn und OH) jedoch stets in bestimmtem Verhältnissen ($\overset{++}{Mn}$ und 4 $\overset{-}{OH}$) in Lösung; der Fall, dass verschiedene Ionen in je nach den Concentrationsbedingungen wechselndem Verhältniss sich auflösen oder niederschlagen (z. B. bei der Auflösung gewisser Amalgame oder der electrolytischen Abscheidung von Messing), wurde bisher nicht untersucht, obwohl er grosse Bedeutung für eine allgemeine Theorie der galvanischen Polarisation besitzt.

C. Anwendung der osmotischen Theorie auf die Electrocapillarität.

Es mögen nunmehr die berechneten Potentialdifferenzen mit denen verglichen werden, die bisher direct gemessen wurden, d. h. da die einzige, nicht von vornherein zu verwerfende Methode auf den Erscheinungen der Electrocapillarität beruhte, so möge die osmotische Theorie auf die Capillarerscheinungen des polarisirten Quecksilbers angewandt werden.

Was zunächst die Polarisation anlangt, so wird sich offenbar letztere solange einfach aus der Formel 4 berechnen lassen, als an der Electrode eine ganz bestimmte Art von Ionen ausfällt oder in Lösung geht. So wird daher auch z. B. die Potentialdifferenz der Electroden eines Quecksilbervoltameters vom Widerstand w bei der Stromstärke i durch die Formel

$$P_2 - P_1 = R\,T \log \frac{x}{y} + i\,w \tag{5}$$

gegeben sein, worin x und y die Concentration der einwerthigen Quecksilberionen in nächster Nähe der Anode bez. Kathode bedeuten. Da nun diese Concentrationen, wenn der Uebertritt der Electricität an den beiden Electroden wesentlich durch Auflösung oder Ausfällung des Quecksilbers bewirkt

Digitized by Google

wird, offenbar der hindurchgeschickten Electricitätsmenge solange proportional sich ändern, als keine anderen Nebenwirkungen, wie Bildung zweiwerthiger Quecksilberionen, Ausfällung anderer Metalle, Abscheidung von Gasen etc. stattfinden, so enthält obige Gleichung in der That eine unter den angegebenen Einschränkungen vollständige Theorie der Polarisation. Dass die Spuren gelösten Metallsalzes für die Polarisation maassgebend sind, darauf hat bereits Warburg mit Entschiedenheit hingewiesen (19), der auch gleichzeitig zuerst die allgemeinen thermodynamischen Formeln gegeben hat; allein eine spezielle Theorie der Polarisation lässt sich wohl nur mit Hinzuziehung der electrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius und der Benutzung der Formel 5 gewinnen. Den Fall, dass auch die electrolytische Lösungstension der Electrode sich ändert, den man z. B. bei der Occlusion von Gasen antrifft, haben Jahn und Schönrock (20) eingehend theoretisch und experimentell behandelt.

Betont sei, dass in gewissem Gegensatz zu der Auffassung von Helmholtz aus den dargelegten Anschauungen sich ergiebt, dass, wie ebenfalls von Warburg zuerst betont und später von G. Meyer (21) weiter ausgeführt wurde, die Polarisirung einer Electrode nicht „durch einen Ladungsstrom“, sondern durch einen „Leitungsstrom“ erfolgt, und es ist demgemäss die Polarisationscapacität nicht durch den molecularen Abstand zwischen Metall und Electrolyt, sondern durch die Menge gelöster Ionen der Art, wie sie die Electrode liefert (bez. solche Ionen nachliefernder Molecüle) bedingt; eine Electrode, wie Kupfer in Kupfersulfat, die von einer Lösung umgeben ist, welche einen grossen Vorrath an solchen Ionen enthält, besitzt dementsprechend eine ungeheuer grosse Polarisationscapacität, sodass sie praktisch als unpolarisirbar gelten kann; eine Electrode hingegen, wie Quecksilber in Schwefelsäure, worin (wegen der ausserordentlich grossen Schwerlöslichkeit des Quecksilbersulfates) sich nur sehr geringe Mengen von Quecksilberionen befinden, wird bereits durch geringe Electricitätsmengen stark polarisirt.

Nun hängt nach Helmholtz die Capillarspannung einer Quecksilberelectrode von ihrer Potentialdifferenz gegen den Electrolyt ab; da letztere aber durch Gleichung 5 gegeben

Digitized by Google

ist, so folgt, *dass jene Capillarspannung lediglich von der Menge gelöster Quecksilberionen abhängt.*

In der That findet man, dass mit abnehmender Concentration der Hg-Ionen die Capillarconstante des Quecksilbers wächst, ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen; wenigstens erfahren so die Beobachtungen von Paschen (22) ihre einfache Deutung. Es fand dieser Forscher nämlich, dass eine Lösung von Merkuronitrat eine auffallend kleine Capillarconstante besitzt, dass sie der Reihenfolge nach grösser ist in Schwefelsäure, Salzsäure, Kalilauge, bei Lösungen von Cyankalium einer gewissen Concentration ein Maximum erreicht, um mit zunehmender Concentration des Cyankaliums wieder abzunehmen. Nach unseren Kenntnissen über die Löslichkeit der Quecksilberverbindungen nimmt die Menge der Hg-Ionen in der gleichen Reihenfolge ab, wie auch Quecksilber in Berührung mit diesen Lösungen in seiner elektromotorischen Stellung (23) immer mehr dem Zink sich nähert.

Demgemäss gelangen wir zu folgender Auffassung der Erscheinungen der Electrocapillarität. Der polarisirende Strom fällt die spurenweise gelösten Hg-Ionen an der Kathode aus und vergrössert ihre Zahl an der Anode. Danach ändert sich im Sinne der Gleichung 4 die Potentialdifferenz: Quecksilber-Electrolyt, und infolge hiervon wiederum im Sinne der Auffassung von Helmholtz die Capillarspannung.

Was die Methode der Tropfelectroden anlangt, so haben wir uns im Sinne der Ionentheorie den Vorgang offenbar so zu deuten. Nehmen wir an, um die Ideen zu fixiren, dass $c > C$ sei (Gleichung 4), d. h. dass in Berührung mit dem Electrolyt befindliches Quecksilber positiv geladen sei; dann werden die Quecksilberionen sich auf dem heraustropfenden Quecksilber, das fortwährend neue Oberflächen dem Electrolyt darbietet, niederschlagen, um die Doppelschicht zu bilden; dadurch wird aber die Concentration der Quecksilberionen in der Nähe der Spitze verkleinert, und es entsteht eine electromotorische Kraft zwischen tropfendem und ruhendem Quecksilber (Concentrationskette), die durch die Formel

$$E = R\,T \log \frac{x}{c}$$

gegeben wird, wenn x die Concentration an der Tropfelectrode

Digitized by Google

bedeutet; da $x < c$, so wird E negativ, d. h. der Strom fliesst im Electrolyt vom tropfenden zum ruhenden Quecksilber. Der Vorgang der Ladung, der also hiernach lediglich in dem Niederschlagen der Quecksilberionen auf dem tropfenden Quecksilber besteht, würde erst sein Ende erreichen, wenn $x = C$ geworden wäre, und diesem Zustand würde die Tropfelectrode also offenbar asymptotisch zustreben, wenn keine Diffusion vorhanden wäre. In Wirklichkeit aber wandern durch Diffusion, die noch durch das Umrühren des tropfenden Quecksilbers verstärkt wird, neue Ionenmengen zur Tropfelectrode, und der wirkliche Endzustand wird darin bestehen, dass ebensoviel Hg-Ionen durch Diffusion hinzuwandern, wie sich auf dem tropfenden Quecksilber niederschlagen. Der gesammte Ionengehalt der Lösung bleibt (merklich) constant, weil dort, wo das heraustropfende Quecksilber sich sammelt, umgekehrt Ionen in Lösung gehen.

Nun sind die Mengen von Ionen, die sich auf dem tropfenden Quecksilber niederschlagen, wegen der starken Ladung der Ionen ungeheuer klein; eine merkliche Aenderung der Concentration c kann also überhaupt nur eintreten, wenn c selber überaus klein ist. Demgemäss liefert eine Tropfelectrode in Mercuronitrat oder eine Zinkamalgamelectrode in einer Säurelösung keinen Strom, weil in diesen Lösungen stets viele Hg- bez. Zn-Ionen sich befinden. Aber auch wenn c sehr klein ist, lässt sich ohne nähere Untersuchung des Einflusses der Diffusion nicht entscheiden, inwieweit der schliessliche stationäre Zustand sich dem idealen Grenzfall $x = C$ genähert hat. Da aber der Eintritt dieses idealen Grenzfalles die nothwendige Voraussetzung für die Anwendung der Tropfelectrode zur Bestimmung von Contactpotentialen bildet, so erscheint auch im Lichte der osmotischen Theorie (vgl. p. IV) diese Methode sehr bedenklich. Einwurfsfrei würde die Methode sofort werden, sobald man in folgender Weise arbeitet: Man ändert durch chemische Mittel (z. B. Zusatz von KCy) die Concentration der Hg-Ionen solange, bis die Tropfelectrode keinen Strom mehr gibt; dann ist offenbar in der ganzen Lösung $c = C$ und somit die Potentialdifferenz des Quecksilbers gegen den Electrolyten gleich Null.

Während also, was die qualitative Seite der Erscheinungen

Digitized by Google

anlangt, die Hypothese von Helmholtz betreffs der Electrocapillarität im guten Einklang mit der osmotischen Theorie der Stromerzeugung sich befindet, stossen wir auf bedenkliche Widersprüche, sobald wir zu einem quantitativen Vergleich übergehen. Als Resultat der electrocapillaren Methode zur Bestimmung von Contactpotentialen erhielten wir p. III die unter ber. 1 verzeichneten Werthe der Contactpotentiale von Lösungen; unter ber. 2 sind die entsprechenden Werthe, berechnet nach der osmotischen Theorie, aufgeführt. Die Differenzen sind gross und durch keine Beobachtungsfehler zu erklären. — Auf ähnliche Widersprüche hat auch neuerdings Luggin (24) hingewiesen.

Was die nach Helmholtz' Methode gefundenen Werthe anlangt, so sind die damit gewonnenen Zahlen bisher keiner weiteren Prüfung zugänglich gewesen; die nach der osmotischen Theorie berechneten Zahlen haben insofern eine durchgehende Bestätigung gefunden, als die electromotorische Kraft der verschiedensten galvanischen Combinationen (Concentrationsketten, gewöhnlichen galvanischen Elementen, electrolytischen Thermoketten) sich in guter Uebereinstimmung mit dem experimentellen Befunde hat berechnen lassen.

Vielleicht ist übrigens die Differenz zwischen beiden Zahlenreihen so zu deuten: ausser den osmotischen Kräften wirken zwischen verschiedenartigen Lösungen noch anderweitige Kräfte (vergleichbar der von Helmholtz angenommenen specifischen Anziehung der Electricität). Die hierdurch bedingten Kräfte fallen bei geschlossenen Ketten heraus und sie entgehen demgemäss der osmotischen Theorie, die nur die wirksamen (d. h. Arbeit leistenden) Kräfte berücksichtigt, aber es wäre denkbar, dass jene bei den electrocapillaren Erscheinungen zur Geltung kommen (dann würden die ganzen Erscheinungen vergleichbar etwa den electrodynamischen sein, woselbst die Ampère'schen Gesetze für geschlossene Ströme richtige Resultate geben, nicht aber für Stromelemente). Es ist aber gewiss zunächst die Annahme mindestens ebenso wahrscheinlich, dass bei polarisirtem Quecksilber noch andere Wirkungen die Oberflächenspannung beeinflussen, als solche rein electrostatischer Natur (25); dann würde man also zu der Anschauung gelangen, dass zwar in der Hauptsache die von Helmholtz, Ostwald und

Digitized by Google

dem Referenten gegebene Deutung der Electrocapillarität die richtige, dass aber der Einfluss gewisser secundärer Störungen noch klarzulegen ist, ehe man von einer einigermaassen befriedigenden Theorie der Electrocapillarität sprechen darf.

Eine eigenthümliche von der bisherigen Art von Contactpotentialen sehr verschiedene Potentialdifferenz findet sich bei Krystallen von gewissen Symmetrieeigenschaften; es sind dies die Erscheinungen der *Pyro-* und *Piezoelectricität.* Die Richtungen, nach der sich die Electricitäten scheiden, sind hier durch die Krystallstructur bedingt; über den Mechanismus dieser electromotorischen Kräfte hat Riecke (26), fussend auf gewissen Anschauungen über eine electrische Polarität der Molecüle, sich Rechenschaft zu geben gesucht. Auf Grund allgemeiner Betrachtungen haben Riecke und Voigt (27) versucht, die Erscheinung der Pyroelectricität auf das Auftreten innerer Spannungen in den Molecülen und somit auf die Piezoelectricität zurückzuführen. Es gelang sogar quantitativ aus den beobachteten piezoelectrischen Contactpotentialen die pyroelectrischen abzuleiten, sodass also eine künftige weitere theoretische Behandlung jener Potentialdifferenzen nur noch mit der Piezoelectricität der Krystalle zu rechnen hat.

Ueber die wahren Potentialdifferenzen zwischen zwei verschiedenen Metallen, über den Mechanismus der Stromerzeugung in metallischen Thermoketten, sowie in thermomagnetischen Platten herrscht noch völliges Dunkel, das wohl erst zu lüften sein wird, wenn man dem Verständniss des Wesens der metallischen Electricitätsleitung näher gekommen sein wird.

Digitized by Google

Anmerkungen.

(1) Vgl. dazu **Helmhotz**, Wied. Ann. **7.** p. 337. 1879; Ges. Abh. I. p. 855.

(2) Vgl. z B. **Ostwald**, Chem. Energie p. 553. 1893; G. **Wiedemann**, Electr. II. p. 983. 1894; **Riecke**, Experimentalphysik II. p. 122. 1896.

(3) **Edlund**, Pogg. Ann. **137.** p. 474. 1869; vgl. ferner besonders **Ostwald**, Chem. Energie p. 917. 1893.

(4) **Helmholtz**, Pogg. Ann. **89.** p. 228. 1853; Ges. Abh. I. p. 491.

5) **Helmholtz**, Ges. Abh. I. p. 925; vgl. ferner **Lippmann**, Ann. chim. phys. (5) **5.** p. 515. 1875, und **Ostwald**, Chem. Energie p. 928.

(6) **Rothmund**, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** p. 1. 1894; vgl. dazu auch **Nernst** u. **Borchers**, Jahrb. d. Electrochemie I. p. 36; G. **Meyer**, Wied. Ann. **56.** p. 680. 1895. Die im Text mitgetheilten Zahlen beziehen sich auf ganz bestimmte mit Quecksilbersalz versetzte Lösungen, deren Herstellungsart bei obigen Autoren nachzulesen ist. — Die Schlüsse, die bisher über die Contactpotentiale von Metallen auf Grund electrocapillarer Messungen gezogen wurden, sind experimentell anfechtbar, wie G. **Meyer** (Wied. Ann. **56.** p. 680. 1895) gezeigt hat.

(7) **Helmholtz**, vgl. (4).

(8) Von neueren Untersuchungen vgl. z. B. **Schreber**, Wied. Ann. **53.** p. 109. 1894; **Bouty**, Ann. chim. phys. (7) **3.** p. 145. 1895; **Lietzau**, Wied. Ann. **55.** p. 338. 1895.

(9) **Paschen**, Wied. Ann. **41.** p. 42, 177 u. 801. 1890; vgl. ferner besonders G. **Meyer**, Wied. Ann. **53.** p. 845. 1894 und **56.** p. 680. 1895.

(10) **Nernst**, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** p. 613. 1888; **4.** p. 129. 1889; Wied. Ann. **45.** p. 360. 1892. Vgl. dazu auch **Planck**, Wied. Ann. **39.** p. 161. 1890. — Ein von dem im Text besprochenen principiell verschiedener Weg zur Berechnung *einzelner* Potentialdifferenzen besteht darin, dass man die Aenderung der freien Energie, welche die Ionen beim Passiren der betreffenden Contactstelle erfahren, der Potential-

Digitized by Google

differenz gleichsetzt; dies geschah zuerst durch Nernst (Ztschr. f. phys. Chem. **4.** p. 129. 1889), später ausführlicher durch Planck (Wied. Ann. **44.** p. 385. 1891). Dass die electromotorische Kraft galvanischer Elemente aus der Aenderung der freien Energie zu berechnen ist, haben Gibbs und Helmholtz ausser Zweifel gesetzt; für einzelne Potentialdifferenzen ist der entsprechende Satz zwar sehr wahrscheinlich, aber nicht zweifellos.

(11) Planck, Wied. Ann. **40.** p. 561. 1890.

(12) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** p. 129. 1889; Negbauer, Wied. Ann. **44.** p. 737. 1891; Nernst u. Pauli, Wied. Ann. **45.** p. 353. 1892; Tower, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** p. 198. 1896. Gewisse kleine, aber deutlich vorhandene Abweichungen dürften mit der bekannten Erscheinung zusammenhängen, dass stark dissociirte Electrolyte dem Massenwirkungsgesetz nicht streng gehorchen.

(13) van't Hoff, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** p. 487. 1887.

(14) Die Untersuchungen von Jones (Ztschr. f. phys. Chem. **14.** p. 346. 1894) und Luther (l. c. **19.** p. 567. 1896) machen wahrscheinlich, dass diese Contactkräfte nicht unbedeutend sind. Wegen ihrer Berechnung vgl. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **9.** p. 137. 1892.

(15) Nernst, vgl. (10).

(16) Vgl. darüber die Zusammenstellungen bei Ostwald, Chem. Energie p. 808 ff., ferner im Jahrb. der Chemie 1893. p. 35 ff., 1894. p. 55 ff.; Jahrb. der Electrochemie I. p. 28 ff., II. p. 17 ff.

(17) Nernst u. Tammann, Ztschr. f. phys. Chem. **9.** p. 1. 1892. und besonders Ostwald, Chem. Energie p. 895; Smale, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** p. 577. 1894 und eine Berichtigung (Smale, l. c. **16.** p. 562. 1895). Vgl. dazu auch G. Meyer, Ztschr. f. phys. Chem. **7.** p. 477. 1891.

(18) Tower, Zeitschr. f. phys. Chem. **18.** p. 17. 1895.

(19) Warburg, Wied. Ann. **38.** p. 321. 1889; **41.** p. 1. 1890. Warburg lässt die v. Helmholtz'sche Auffassung der Electrocapillarität fallen; dem Referenten scheint die Annahme Warburg's betreffs des Leitungsstroms mit v. Helmholtz's Auffassung nicht unvereinbar. — Vgl. über die Polarisationscapacität auch die Bemerkung Ostwald's in einem Referat Zeitschr. f. phys. Chem. **16.** p. 181. 1895.

(20) Jahn u. Schönrock, Zeitschr. f. phys. Chem. **16.** p. 45. 1895.

(21) G. Meyer, Wied. Ann. **40.** p. 244. 1890; **45.** p. 508. 1892.

(22) Paschen, Wied. Ann. **40.** p. 49. 1890; vgl. auch G. Meyer, l. c. **45.** p. 508. 1892; **53.** p. 845. 1894.

(23) Behrend, Zeitschr. f. phys. Chem. **11.** p. 466. 1893.

(24) Luggin, l. c. **16.** p. 677. 1895.

(25) Die Annahme *chemischer* Wirkungen liegt nahe; so nimmt G. Meyer (vgl. Anm. 21) Amalgambildung an; Luggin (Anm. 24) hat

Digitized by Google

einen Einfluss von electrolytisch abgeschiedenem Wasserstoff wahrscheinlich gemacht. Der letztere Autor charakterisirt den Stand der Frage treffend durch die Bemerkung, dass die v. Helmholtz'sche Theorie einfache Gesetzmässigkeiten fordere, die sich nicht überall erfüllt zeigen, während die chemischen Theorien nicht im Stande sind, die gefundenen einfachen Gesetzmässigkeiten zu erklären.

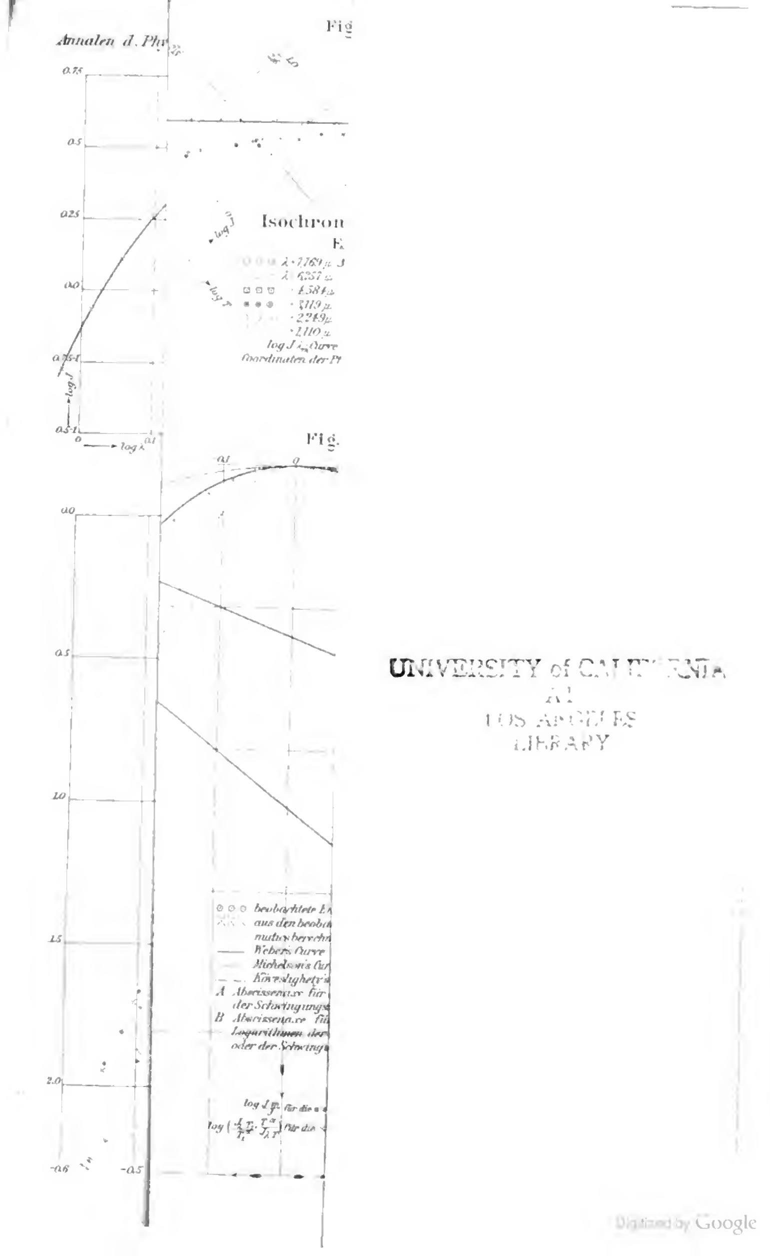
(26) Riecke, Wied. Ann. **49.** p. 430. 1893.

(27) Riecke u. Voigt, l. c. **45.** p. 523. 1892.

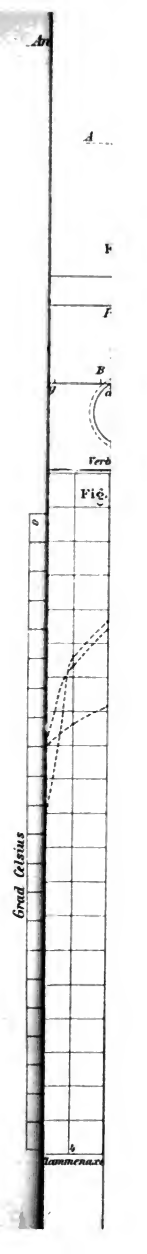
Digitized by Google

UNIVERSITY of CALIFORNIA
AT
LOS ANGELES
LIBRARY

Digitized by Google



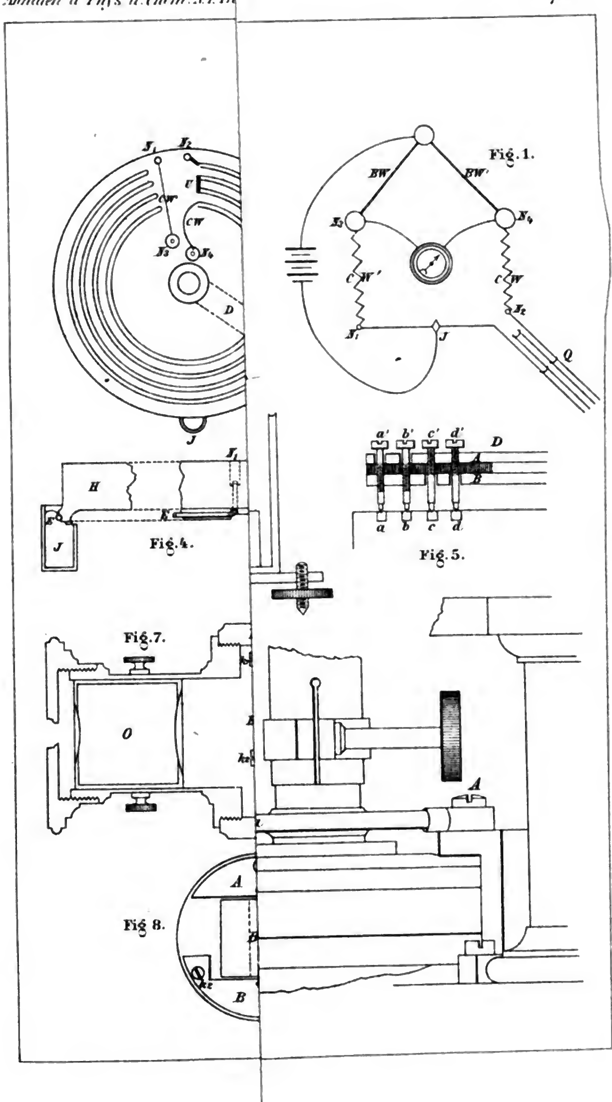
UNIVERSITY of CALIFORNIA
AT
LOS ANGELES
LIBRARY
Digitized by Google

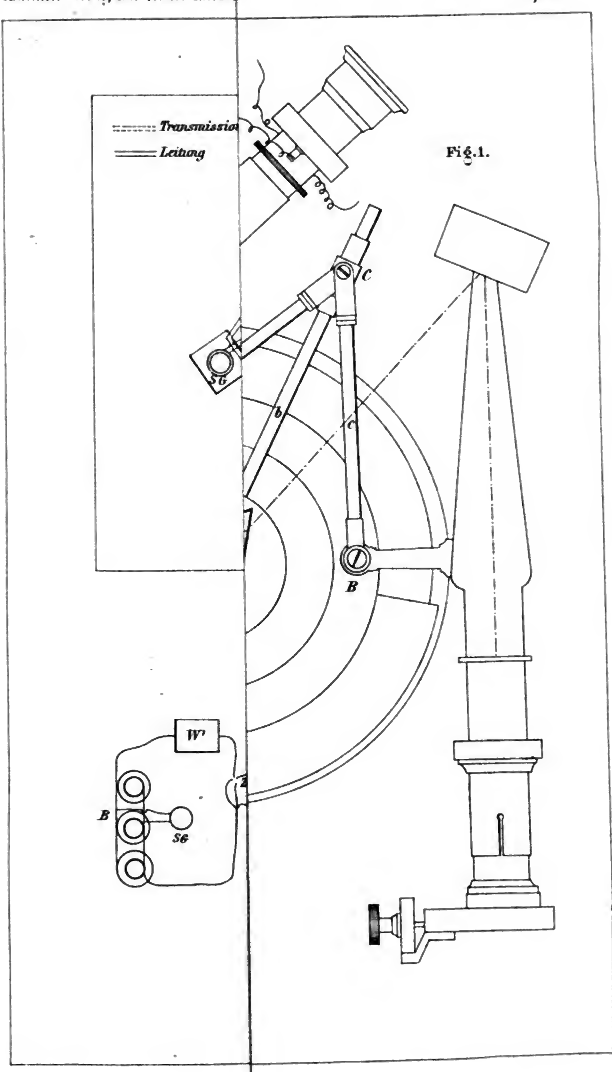


UNIVERSITY of CALIFORNIA
AT
LOS ANGELES
LIBRARY

Digitized by Google

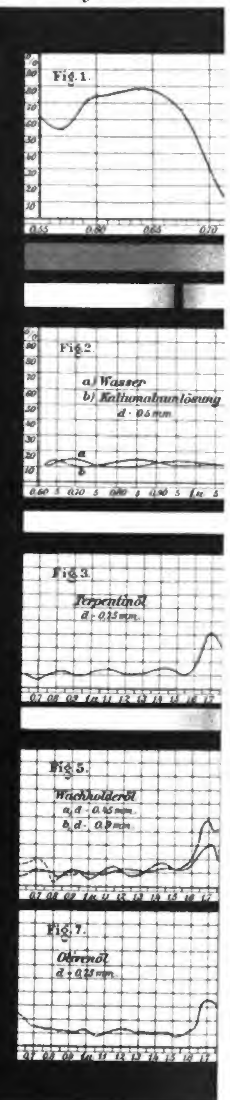
Digitized by Google


Fig. 1.
BW
BW'
CW'
CW
Q
J
Fig. 4.
H
J
Fig. 5.
a' b' c' d'
D
A
B
a b c d
Fig. 7.
O
Fig. 8.
A
B



Digitized by Google

Digitized by Google



UNIVERSITY of CALIFORNIA
AT
LOS ANGELES
LIBRARY

Digitized by Google

University of California
SOUTHERN REGIONAL LIBRARY FACILITY
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90024-1388
Return this material to the library
from which it was borrowed.

1 WK SEP 21 1998

REC'D LD-URL

SEP 14 1998

1-WEEK
LD-URL SEP 03 1999

AUG 27 1999

Digitized by Google